

Systematische Untersuchungen der Wirkung aggressiver
Gase auf Fichtenholz

Dissertation
zur Erlangung des
Doktorgrades der Forstwissenschaft
an der Ludwig-Maximilians-Universität München

vorgelegt von
Diplom-Holzwirt
Günter Besold
aus Nürnberg

München 1982

Systematische Untersuchungen der Wirkung aggressiver
Gase auf Fichtenholz

Dissertation
zur Erlangung des
Doktorgrades der Forstwissenschaft
an der Ludwig-Maximilians-Universität München

vorgelegt von
Diplom-Holzwirt
Günter Besold
aus Nürnberg

München 1982



1. Gutachter: Prof. Dr. D. Fengel
2. Gutachter: Prof. Dr. E. Roffael

Tag der mündlichen Prüfung: 19.07.82

Die vorliegende Arbeit entstand in der Zeit von April 1979 bis Mai 1982 in der Abteilung Chemie und Ultrastrukturforschung am Institut für Holzforschung der Universität München.

Mein herzlicher Dank gilt dem Leiter der Arbeitsgruppe Herrn Prof. Dr. D. Fengel. Menschlicher Kontakt, Vertrauen und Toleranz waren die Basis für unsere gute Zusammenarbeit. Durch aufmerksame Betreuung bei der experimentellen Arbeit und Beratung bei der Abfassung des Manuskripts hat Prof. Dr. D. Fengel die Arbeit begleitet.

Die angenehme und offene Atmosphäre in der Arbeitsgruppe schuf optimale Voraussetzungen für die Laborarbeit. Für die gute Zusammenarbeit im Labor und eine Vielzahl von Hinweisen möchte ich Frau Przyklenk danken, sowie Herrn Dr. Stoll und Dr. Feckl für viele anregende Diskussionen. Mein besonderer Dank gilt Herrn Dr. Wegener, der durch seine ständige Hilfsbereitschaft und konstruktive Diskussionen bei vielen Problemen hilfreich zur Seite stand. Für die stets von Sorgfalt und Interesse begleitete Hilfe bei den experimentellen Arbeiten möchte ich Frau Festl, Frau Schneider und Frau Walter aufrichtig danken.

Dank sei auch Herrn Dr. Böhner für die Durchführung der Varianzanalysen und die Anfertigung der farbigen Plotterdiagramme, sowie Herrn Rosin für die saubere Ausführung der photographischen Arbeiten. Die Mitarbeiter der Werkstatt trugen mit der Vorbereitung des Probenmaterials und vielen praktischen Hilfen zum Gelingen der Arbeit bei.

Die Arbeit wurde von der Arbeitsgemeinschaft industrieller Forschungsvereinigungen (AIF) im Rahmen des Forschungsvorhabens 4320 finanziell unterstützt.



Digitized by the Internet Archive
in 2026

Inhaltsverzeichnis

Seite

1.	<u>Einleitung und Problemstellung</u>	1
2.	<u>Bestandteile der verholzten Zellwand, insbesondere von Fichtenholz</u>	4
2.1	Chemie und Morphologie	4
2.2	Mechanische Funktion	10
2.3	Extraktstoffe	15
3.	<u>Das Verhalten von Gasen im Holz, insbesondere von Formaldehyd, Ammoniak, Schwefeldioxid und Chlor</u>	19
3.1	Bewegung und Verteilung in der Zellwand	19
3.2	Physikalisch-chemische Daten	21
3.3	Formaldehyd	21
3.4	Ammoniak	23
3.5	Schwefeldioxid	26
3.6	Chlor	28
3.7	Bisherige Untersuchungen an chemikalienbelasteten Bauten	31
4.	<u>Eigene Untersuchungen</u>	33
4.1	<u>Arbeitsablauf</u>	33
4.2	<u>Versuchsanordnung</u>	33
4.3	<u>Behandlung der Proben</u>	36
4.4	<u>Extrakte</u>	43
4.4.1	Allgemeines	43
4.4.2	Kaltwasser-Extraktion	43
4.4.3	Ethanol-Benzol-Extraktion	46
4.4.4	Alkali-Extraktion	46
4.4.5	pH-Werte	47
4.4.6	Elementaranalysen	48
4.4.7	Infrarot-Spektroskopie	51
4.4.7.1	Kaltwasser-Extrakte	52
4.4.7.2	Ethanol-Benzol-Extrakte	60
4.4.7.3	Alkali-Extrakte	61
4.4.8	Chromatographie	61
4.4.9	Zusammenfassung der Ergebnisse	65

<u>4.5</u>	<u>Polysaccharide</u>	68
4.5.1	Allgemeines	68
4.5.2	Vergleich der extrahierten Holzsubstanzen	77
4.5.3	Vergleich der Extrakte	85
4.5.4	Direkte Nitrierung der Holzproben nach der Alkali-Ex- traktion und anschließende Bestimmung des Polymeri- sationsgrades (DP)	86
<u>4.6</u>	<u>Lignin</u>	90
4.6.1	Allgemeines	90
4.6.2	Gaschromatographische Bestimmung von Methyljodid	91
4.6.3	Methoxylgehalte und berechnete Ligninanteile	92
<u>4.7</u>	<u>Sorptionsversuche</u>	96
<u>4.8</u>	<u>Physikalisch-mechanische Prüfungen</u>	101
<u>4.9</u>	<u>Untersuchungs- und Beurteilungsschema</u>	108
<u>5.</u>	<u>Zusammenfassende Diskussion</u>	111
<u>6.</u>	<u>Probenmaterial und Untersuchungsmethoden</u>	118
<u>7.</u>	<u>Zusammenfassung</u>	126
<u>8.</u>	<u>Literatur</u>	129

1. Einleitung und Problemstellung

Eine der wichtigsten Aufgaben des Architekten oder Konstrukteurs besteht darin, das Konstruktions- oder Ausstattungsmaterial zu finden, das außer den geforderten technischen Eigenschaften den Zwecken des Objekts gerecht wird, z. B. eine möglichst lange Lebensdauer besitzt.

Derartige Fragen wurden von seiten der Bau-, Metall- und chemischen Industrie in den letzten Jahren eingehend untersucht, nachdem in zunehmendem Maße Schäden insbesondere an metallischen Werk- und Baustoffen auftraten. Alleine die Schäden, die durch Schadstoffe der Atmosphäre an Stahl-Brücken entstanden sind, verursachen erhebliche und noch unübersehbare Sanierungs- oder Wiederherstellungskosten.

Metalle werden unter Aufwendung großer Energiemengen aus Erzen gewonnen und dadurch in einen Zustand überführt, der mit der umgebenden Luft keineswegs im chemischen Gleichgewicht steht, sondern das Bestreben hat, wieder in die natürliche Sauerstoffverbindungen, z. B. den Rost, überzugehen. Durch aggressive Chemikalien wird der Umwandlungsprozeß stark beschleunigt.

Obwohl Holz wie alle organischen Verbindungen thermodynamisch ebenfalls instabil ist, erfolgt die Umwandlung aufgrund der hohen Aktivierungsenergie der C-H- und C-C-Bindungen bedeutend langsamer. Die lange Lebensdauer zeigt sich z. B. bei Holzgeräten aus ägyptischen Königsgräbern.

Aufgrund der hohen Widerstandsfähigkeit des Holzes gegenüber chemischen Angriffen werden aggressiven Chemikalien ausgesetzte Bauteile in der chemischen und metallurgischen Industrie vorwiegend aus Holz hergestellt. In Bereichen des Handwerks, z. B. der Färberei und Gerberei, wurde Holz, unter anderem wegen seiner guten Korrosionsbeständigkeit, schon lange verwendet.

Betrachtet man die chemische Zusammensetzung des Holzes, so ist es zunächst erstaunlich, daß Holz eine derartig gute Widerstandsfähigkeit gegenüber aggressiven Chemikalien besitzt. Denn die Cellulose und die Polyosen werden bereits

von schwachen Säuren teilweise hydrolysiert, und am Lignin können schon durch schwache Alkalilösungen Veränderungen eintreten. Verständlicher wird die hohe chemische Widerstandsfähigkeit, wenn man die Anordnung der Holzbestandteile in der verholzten Zellwand, d.h. die übermolekulare Struktur, betrachtet. Entsprechend modernen Vorstellungen (Modellen) über die Feinstruktur der Zellwand (→ 2.1) stehen aggressiven Gasen und Lösungen abwechselnd Bereiche oder Schichten unterschiedlicher Widerstandsfähigkeit gegenüber.

Erste systematische Untersuchungen, die sich mit chemischen und strukturellen Veränderungen des Holzes unter Einfluß verschiedener aggressiver Chemikalien befaßten, wurden in den USA am Forest Products Laboratory, Madison und in Deutschland von Mörath (1933) durchgeführt. Doch erst in den letzten Jahrzehnten ergaben sich, zusammen mit verbesserten Untersuchungsmethoden, neue Erkenntnisse hinsichtlich des chemischen und strukturellen Aufbaus der verholzten Zellwand, wodurch eine systematische Untersuchung der einzelnen Holzbestandteile ermöglicht wurde.

Ausgangspunkt der vorliegenden Arbeit waren Schäden, die durch Langzeit-Einwirkung aggressiver Chemikalien an tragenden Holzbauteilen verursacht wurden und zur Minderung der Tragfähigkeit der entsprechenden Bauteile führten. Zur Ermittlung der Wirkung aggressiver Chemikalien auf Holz sollten Holzproben mit Gasen im Labormaßstab unter Berücksichtigung praxisrelevanter Parameter behandelt und schließlich untersucht werden.

Als Untersuchungsmaterial wurde Fichtenholz gewählt, da im mitteleuropäischen Raum für tragende Holzkonstruktionen fast ausschließlich Fichte verwendet wird.

Es galt zunächst einen geeigneten Versuchsaufbau zusammenzustellen, der eine Einstellung der Behandlungsparameter ermöglicht und zudem gegenüber aggressiven Chemikalien, wie z.B. Chlor, beständig ist. Im Anschluß daran sollten die jeweiligen Gaskonzentrationen ermittelt werden, die bereits nach relativ kurzer Behandlungsdauer zu Veränderungen im Holz führen, so daß die spezifischen Wirkungen der einzelnen Gase im Rahmen dieser Arbeit verfolgt werden konnten. Die Grundlage für die anschließende Untersuchung der behandelten Proben bilden drei

Extraktionsstufen, um bestimmte Abbauprodukte der verschiedenen Zellwandbestandteile auszulösen. Die Gegenüberstellung der nach der Extraktion im Holz verbliebenen Zellwandbestandteile und der löslichen Abbauprodukte in den Extrakten sollte eine Beurteilung des Abbaugrades erlauben.

Zur Untersuchung der im Holz verbliebenen Zellwandbestandteile und der Extrakte sollten Analysemethoden erarbeitet und angewendet werden, die geeignet sind, chemische, strukturelle und physikalisch-mechanische Veränderungen im Holz zu erfassen.

Ziel dieser Untersuchungen ist einerseits die Erstellung eines Untersuchungsplanes, nach welchem Proben aus geschädigten Bauteilen analysiert werden können, zum anderen die Entwicklung eines Beurteilungsschemas für die Einsatzfähigkeit von Holzkonstruktionen für bestimmte Zwecke. Außerdem sollen Möglichkeiten zum Einsatz von Schutzmaßnahmen miteinbezogen werden.

2. Die Bestandteile der verholzten Zellwand, insbesondere von Fichtenholz

Im Folgenden werden die zellwandaufbauenden Bestandteile kurz beschrieben und im Anschluß daran die mechanischen Funktionen der einzelnen Elemente diskutiert. Die Extraktstoffe werden in einem gesonderten Kapitel beschrieben.

2.1 Chemie und Morphologie

Entsprechend den drei Funktionen des Holzes, der mechanischen Festigung, der Wasserleitung und der Stoffspeicherung, können drei Gewebearten unterschieden werden: das Festigungs-, Leitungs- und Speichergewebe. Im Vergleich zu den Laubhölzern sind die Nadelhölzer durch einen verhältnismäßig einfachen Aufbau charakterisiert. Das Nadelholz setzt sich hauptsächlich aus zwei Zelltypen zusammen, Tracheiden und Parenchymzellen. Dabei werden die Tracheiden unterschieden in Frühholztracheiden, die vornehmlich der Wasserleitung dienen, und Spätholztracheiden, die fast ausschließlich für die Festigkeit verantwortlich sind. Die Parenchymzellen dienen als Speichergewebe.

Bereits bei lichtmikroskopischer Beobachtung ist zu erkennen, daß die Holzzellwände aus verschiedenen Schichten aufgebaut sind. Die Wandschichten unterscheiden sich durch ihre Dicke, den Anteil der chemischen Komponenten, vor allem aber in der Orientierung der Cellulosefibrillen. Die Kenntnis der Feinstruktur der Wandschichten stammt vor allem aus elektronenmikroskopischen Betrachtungen. Der Zellwandaufbau und der Verlauf der Fibrillen in den verschiedenen Wandschichten ist in Abbildung 2.1 dargestellt.

In der Primärwand, die sich nach innen an die Mittellamelle anschließt, besitzt der relativ geringe Anteil an Fibrillen keine oder nur geringe Orientierung (Streuungstextur). In der Sekundärwand 1 (S1) und Sekundärwand 2 (S2) winden sich die Fibrillen parallel schraubenförmig um die Zelle (Paralleltextur). Während in der S2 die Cellulosefibrillen in sehr spitzem Winkel zur Faserachse verlaufen, erkennt man in der S1 flach geschraubte Cellulose-Fibrillen. Innerhalb der S1 finden sich mehrere Lagen mit gegenläufiger Schraubung. Der unterschiedliche Fibrillenverlauf in den einzelnen Zellwandschichten hat unter anderem einen wesentlichen Einfluß auf die Festigkeits- und Elastizitätseigenschaften (Mark 1967).

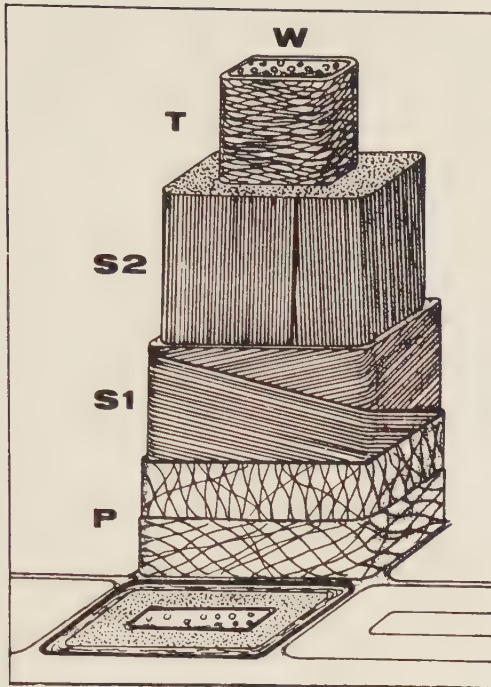


Abb. 2.1:

Zellwandaufbau von Nadelholz-Tracheiden

P = Primärwand ; S1 = Sekundärwand 1;

S2 = Sekundärwand 2; T = Tertiärwand;

W = Warzenschicht auf der Innenseite

(Fengel und Grosser 1976)

Die Variation der Zellwanddicke und des Volumens im Früh- und Spätholz (Tab. 2.1) wird hauptsächlich von der Dicke der S2 bestimmt. Die Sekundärwand 1 und die Tertiärwand tragen nur in geringem Maße dazu bei (Tab. 2.1, Fengel und Stoll 1973).

Tabelle 2.1: Mittlere Dicke und Anteile der einzelnen Wandschichten in Fichtenfrühholz- und Spätholztracheiden (*Picea abies* Karst.)

(Fengel und Stoll 1973)

Wandschicht	Frühholz		Spätholz	
	μm	%	μm	%
P (M/2)	0,09	4,3	0,09	2,1
S 1	0,26	12,4	0,38	8,8
S 2	1,66	79,0	3,69	85,8
T	0,09	4,3	0,14	3,3
Gesamtwand	2,10		4,30	

Am chemischen Aufbau der Zellwand sind neben geringfügigen niedermolekularen Anteilen nur die drei polymeren Bestandteile Cellulose, Polyosen und Lignin beteiligt. Chemisch sind die drei Hauptkomponenten unterschiedlich aufgebaut. Cellulose und Polyosen zeigen eine gewisse Verwandtschaft dadurch, daß die Makromoleküle aus Zuckerbausteinen bestehen, während dem Lignin ganz andere Einheiten zugrunde liegen. Die Verteilung dieser Komponenten innerhalb der Zellwand und der einzelnen Schichten kann von vielen Parametern abhängen, was sich am deutlichsten bei der Ausbildung von Sondergeweben (z.B. Zug- und Druckholz) zeigt (Timell 1981). – Fergus et al. (1969) entwickelten eine mikrospektroskopische Methode, mit der die Ligninverteilung in den Zellwandschichten bestimmt werden kann. Die Isolierung einzelner Zellwandschichten mit anschließender chemischer Analyse der Zellwandbestandteile stellt eine andere Möglichkeit dar, die Verteilung der Polysaccharide bzw. des Lignins zu ermitteln (Hardell und Westermarck 1981).

Die in Tabelle 2.2 zusammengefaßten Daten über die Verteilung von Cellulose, Polyosen und Lignin innerhalb der Zellwand wurden von Fengel (1969) unter Berücksichtigung von experimentellen Daten und Literaturwerten berechnet.

Tabelle 2.2: Verteilung der chemischen Bestandteile in den Zellwänden von Fichtenholztracheiden (Fengel 1969)

Wandschicht	Cellulose %	Polyosen %	Lignin %
Frühholz			
Mittelschicht	2,0	3,9	8,5
Sekundärwand 1	4,4	4,4	3,3
Sekundärwand 2 + Tertiärwand	42,9	10,6	19,9
Gesamtwand	49,3	18,9	31,7
Spätholz			
Mittelschicht	1,3	2,6	5,6
Sekundärwand 1	2,7	2,7	2,4
Sekundärwand 2 + Tertiärwand	48,2	12,0	22,4
Gesamtwand	52,2	17,3	30,4

Den Hauptanteil der Mittelschicht bildet mit rund 60 % das Lignin. Der größte Teil der Cellulose befindet sich in der S2-Schicht. Da die S2 volumenmäßig den größten Anteil der Zellwand einnimmt (Tab. 2.1), ist auch der überwiegende Teil des Lignins (63 – 74 %) und der Polyosen (56 – 69 %) in dieser Wandschicht lokalisiert. In der S1 dominieren die Polyosen mit einem Anteil von ca. 55 %.

Neuere Untersuchungen bestätigen, daß leichtlösliche bzw. leichthydrolysierbare Polysaccharide vorwiegend im Bereich der S1 und in der Mittelschicht zu finden sind und zum Lumen hin abnehmen (Fengel und Bartels 1980). Bei Fichte und Kiefer gibt Sjöström (1981) einen hohen Xylangehalt für die S1-Schicht und einen niedrigen für die Mittelschicht an; die Verteilung des Galactoglucomannans dagegen ist umgekehrt.

Der Vergleich von Tabelle 2.1 und Tabelle 2.2 zeigt, daß der höhere Cellulose-Gehalt im Spätholz durch die dickere S2 zustande kommt, während der höhere Lignin-Gehalt des Frühholzes auf dem relativ größeren Anteil der Mittelschicht beruht.

Die Cellulose ist aus β -(1 $\rightarrow$ 4)-glycosidisch gebundenen Glucose-Einheiten aufgebaut. Die langgestreckten, einheitlichen Ketten haben im nativen Zustand einen durchschnittlichen Polymerisationsgrad (DP) von 10 000 bis 14 000. Die Polyosen unterscheiden sich von der Cellulose dadurch, daß die Moleküle aus verschiedenen Zuckereinheiten aufgebaut und zudem nicht nur linear polymerisiert sind, sondern Kettenverzweigungen aufweisen. Auch der Polymerisationsgrad der Polyosen liegt mit 50–200 wesentlich unter dem der Cellulose. Die Nadelholzpolyosen setzen sich hauptsächlich aus Galactoglucomannan und 4-O-Methylglucuronoarabinoxylan zusammen (Timell 1967, Fengel und Wegener 1979). Das Galactoglucomannan besteht aus einer Grundkette von β -(1 $\rightarrow$ 4)-glycosidisch gebundenen Mannose- und Glucose-Einheiten und einzelnen Seitengruppen von β -(1 $\rightarrow$ 6)-glycosidisch gebundenen Galactose-Einheiten. Einige Mannose-Einheiten tragen am C-Atom 2 oder 3 statt der OH-Gruppen O-Acetyl-Gruppen. Das durchschnittliche Verhältnis von Mannose:Glucose:Galactose beträgt beim alkalilöslichen Galactoglucomannan 3:1:0,1, beim wasserlöslichen Galactoglucomannan 3:1:1. Die Grundkette des 4-O-Methylglucuronoarabinoxylans setzt sich aus β -(1 $\rightarrow$ 4)-glycosidisch gebundenen

Xylose-Einheiten zusammen; in α -(1 $\rightarrow$ 2)-Stellung sind 4-O-Methylglucuronsäure-Einheiten und in α -(1 $\rightarrow$ 3)-Stellung Arabinose-Einheiten als Seitengruppe gebunden. Das Verhältnis Xylose:4-O-Methylglucuronsäure:Arabinose beträgt 10:2:1,3 (Timell 1967).

Lignin ist ein Polymer, das sich aus Phenylpropan-Einheiten zusammensetzt und amorph, teilweise hydrophoben Charakter besitzt. Das Verhältnis von Coniferyl- zu Sinapyl- und Cumaryl-Einheiten für Fichtenholzlignin wird von Erickson et al. (1973) mit 94:5:1 angegeben. Die Phenylpropaneinheiten im MWL-Lignin der Fichte werden durch etwa zehn verschiedene Bindungstypen miteinander verbunden, wobei die β -0-4-Bindungen mit einem Anteil von etwa 48 % am häufigsten vorkommen (Adler 1977). Strukturmodelle des Nadelholzlignins wurden unter anderem von Freudenberg (1964), Glasser (1974) und Sakakibara (1980) entwickelt, wobei die räumliche Anordnung der Phenylpropan-Einheiten nicht ganz geklärt erscheint.

Die chemischen und physikalischen Eigenschaften des Holzes beruhen jedoch nicht nur auf der chemischen Struktur seiner Bestandteile, sondern sie sind hauptsächlich durch deren übermolekulare Anordnung in der Zellwand bestimmt. Obwohl die chemische Struktur der Cellulose im Detail bekannt ist, sind Fragen zur übermolekularen Struktur, wie z.B. die exakte Molekülmasse und die Dispersität der nativen Cellulose noch offen. – Die Molekülketten der Cellulose werden durch Wasserstoffbrücken zu geordneten Systemen, den Fibrillen, gebunden (Abb. 2.2, rechts). Nachdem keine Fibrillenelemente mit einheitlichen Dimensionen bei der Cellulose gefunden werden konnten, wurde vorgeschlagen, die bisher gebräuchlichen Begriffe Elementarfibrille oder Mikrofibrille durch den einheitlichen Begriff Cellulose-Fibrille zu ersetzen (Fengel 1978). Die geordnete Längsstruktur der Molekülketten wird in gewissen Abständen durch weniger geordnete Bereiche unterbrochen (Abb. 2.2). Die weniger geordneten Bereiche können hervorgerufen werden durch geringe Abweichungen der Celluloseketten von der Parallelorientierung, z.B. in den Randzonen, durch Kettenüberkreuzungen oder den Beginn einzelner Ketten (Fengel 1970). Nach allen bisherigen Beobachtungen ist anzunehmen, daß chemische Reaktionen der Cellulose in diesen weniger geordneten Bereichen beginnen. Die Cellulose-Fibrillen lagern sich zu übergeordneten Einheiten zusammen, wobei sich zwischen den Fibrillen Polyosenschichten unterschiedlicher Dicke befinden (Abb. 2.2).

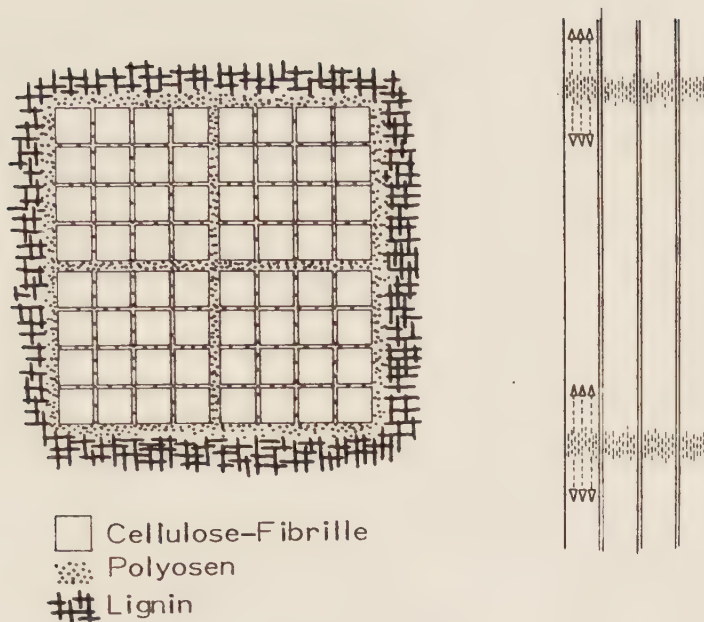


Abb. 2.2: Modell des übermolekularen Gefüges der chemischen Bestandteile in der Holzzellwand (Fengel 1971)

Wenn man annimmt, daß die Matrix, in die die Cellulose-Fibrillen während der Ausdifferenzierung der Zellwand abgelagert werden, ein gequollenes Gel mit einem gewissen Anteil von Polyosen darstellt, ist es wahrscheinlich, daß Mannan und Xylan bereits während der Ausdifferenzierung der Zellwand an die Cellulose in definierten Verhältnissen angelagert werden (Hardell und Westermarck (1981). Licht- und elektronenmikroskopische Beobachtungen haben gezeigt, daß Polyosen der Holzzellwand zumindest teilweise fibrilläre Strukturen aufweisen, und besonders das Mannan durch van der Waals'sche Kräfte an Cellulose gebunden werden kann (Liang et al. 1960, Clayton und Phelps 1965, Fengel 1967, Page et al. 1976, Sjöström 1981).

Nach dem Modell von Fengel (1971) (Abb. 2.2) werden die Polysaccharide von einem Ligninmantel umgeben, der gleichzeitig als stützende und verbindende Matrix zwischen den Fibrillen fungiert. Das Lignin durchzieht die Zellwand mit weitverzweigten Molekülen, wobei eine übermolekulare Ordnung nicht zu erkennen ist.

Polyosen- eventuell auch Cellulose-Fibrillen können das Lignin durchdringen und mehrere Fibrilleneinheiten miteinander verbinden (Stoll und Fengel 1978). Es ist anzunehmen, daß gerade in diesen Bereichen kovalente Bindungen oder Wasserstoffbrückenbindungen zwischen Lignin und Polysacchariden entstehen.

Nach Untersuchungen von Takabe et al. (1981) beginnt die Lignifizierung der Zellwand in den Zellecken, während die S1-Schicht bereits aufgebaut wird, d.h. die Lignifizierung folgt dem Zellwandaufbau in einem bestimmten zeitlichen Abstand. Es ist anzunehmen, daß in den hochgequollenen Polysaccharidstrukturen keine Hohlräume vorhanden sind, so daß die Polysaccharidanteile durch das entstehende Lignin zusammengedrückt werden und dabei Wasser abgeben. Umgekehrt verhindert das hydrophobe Lignin in der verholzten Zellwand ein zu starkes Quellen der Polysaccharide und schränkt die Zugänglichkeit der Polyosen, z. B. für Chemikalien, ein. Dennoch muß aufgrund der Quellfähigkeit der Zellwand auch eine gewisse Flexibilität des Lignins möglich sein. Außerdem stellt sich die Frage, inwieweit das Lignin zusammen mit den Polysacchariden am Wassertransport innerhalb der Zellwand oder an der Wassersorption beteiligt ist. Kapillaren oder kleine Hohlräume im Lignin, die sich im absolut trockenen Zustand verschließen, würden das Lignin flexibler und durchlässiger machen.

2.2 Mechanische Funktion

Ein großer Teil des Rohstoffs Holz wird als Konstruktionsmaterial verwendet und dabei mechanischen Beanspruchungen ausgesetzt. Die mechanischen Funktionen der bereits beschriebenen Zellwandelemente im Gewebeverband sollen deshalb kurz beschrieben werden.

Für die Festigkeitsausbildung sind nach Klauditz (1952) grundsätzlich zwei Hauptmomente im Zusammenwirken bestimmend:

- die primäre Festigkeit der einzelnen Holzfasern
- die sekundäre Festigkeit des Verbandes der Holzfasern.

Es wurde angenommen, daß die Festigkeit der Einzelfasern in den Gewebeverband übertragen wird (Frey-Wyssling 1941, Klauditz 1943, v. Pechmann 1951). Für die Erzielung dieses Effektes sind folgende Faktoren (Frey-Wyssling 1941, Klauditz 1943) maßgebend:

- die spezifische Verbindungsfestigkeit der Mittellamelle bzw. Mittelschicht;
- die Größe der zwischen den Holzfasern ausgebildeten mittellamellaren Kleb- und Verbindungsflächen, bezogen auf den tragenden Zellwandquerschnitt;
- der Grad der festigkeitsübertragenden Überlappungen und Verbindungen der Holzfasern bezogen auf den tragenden Zellwandquerschnitt.

Mark (1967) untersuchte Belastungssituationen im Gewebeverband und in einzelnen Tracheiden, indem an Mikroschnitten, die ca. 10 Tracheidenreihen enthielten, Zugversuche durchgeführt wurden. Um die interne Kraftverteilung im Gewebeverband und in den Tracheiden zu ermitteln, wurden folgende Größen bestimmt: die Nettozellwandquerschnittsfläche (mit und ohne Belastung), der Fibrillenverlauf, die prozentuale Verteilung und die elastischen Verhältnisse jeder Zellwandkomponente. Die experimentellen Daten, die mit rechnerisch ermittelten Werten verglichen wurden, ließen folgende Aussagen zu:

Anhand der Bruchflächen wurden zwei Bruchzonen festgestellt. Die erste Zone liegt in der S1-Schicht und kommt wahrscheinlich durch Abscheren der S2 von der S1 zustande. Die zweite Bruchform kommt durch schraubenförmiges Aufbrechen in Fibrillenrichtung zustande. In der Mittellamelle konnten keine Brüche beobachtet werden. Die in den Abbildungen 2.3 und 2.4 gezeigten Kieferntracheiden aus einer TMP-Fraktion (16 mesh) lassen labile Bruchzonen zwischen der Primärwand und der S1 bzw. S1 und S2 (Abb. 2.3) und das Aufbrechen in Fibrillenrichtung erkennen (Abb. 2.4). Nach der Einwirkung von Schwingungs- (Ultraschall) und Schwindungskräften auf Holzproben konnten an Zellwänden ähnliche Beobachtungen gemacht werden (Fengel 1966). Es zeigte sich, daß der Zerreißvorgang in der S1 oft seinen Beginn in einer Zellkante hat und von dort aus nach zwei Richtungen fortschreitet. Zellzwickel werden dabei durch Querbruch der Mittelschicht an einer dünneren Stelle umgangen. Es wurde angenommen, daß bei Ausdehnung der Risse nicht nur eine Trennung zwischen den Lamellen der S1 und S2 stattfindet, sondern daß auch lamellenverbindende Fibrillen zerrissen werden.

- Die Untersuchungsergebnisse zeigen, daß eine Übertragung der Festigkeit von den Einzelfasern in den Gewebeverband gewährleistet ist. Schwachstellen liegen hauptsächlich an der Grenze zwischen der S1- und S2-Schicht, an der zwei vom Fibrillenverlauf her gesehen unterschiedliche Wandschichten aufeinandertreffen (Wardrop und Addo-Ashong 1963, Fengel 1966, Koran 1967, Mark 1967).



Abb. 2.3: Kieferntracheide aus einer TMP-Fraktion: "Bruchzone" zwischen Primärwand und S1 bzw. S1 und S2



Abb. 2.4: Kieferntracheide aus einer TMP-Fraktion: Schraubenförmiges Aufbrechen in Fibrillenrichtung

*) Für die Überlassung der beiden REM-Aufnahmen möchte ich mich bei Herrn Dr. Stoll herzlich bedanken.

Die Grenzzone hat einen relativ hohen Polyosenanteil, außerdem sind dort die Cellulose-Fibrillen relativ locker gepackt (Fengel 1971) (→2.1).

Die oben gemachten Aussagen gelten für Holzproben, deren Zellwandbestandteile chemisch unverändert waren. Welche Auswirkungen die teilweise Entfernung von Zellwandkomponenten, z. B. des Lignins, auf die Festigkeitseigenschaften des Holzes hat, wurde sehr ausführlich von Klauditz (1951, 1957) beschrieben.

- Nach der Delignifizierung kleiner Holzproben stieg die mechanische Festigkeit von lufttrockenem Holz, bezogen auf die Nettozellwandfläche, während die mechanische Festigkeit von wassergesättigtem Holz (u_{FS}), auch biologische Festigkeit genannt, stark abfiel (Tab. 2.3).

Tabelle 2.3: Gewichtsmäßige und chemische Veränderungen von Birkenholz durch Delignifizierung und Alkali-Extraktion (Klauditz 1957)

Holzprobe	Aus- beute	Lignin	Cellu- lose	Poly- osen	Acetyl	Galacturon- säure- anhydrid (Pektin)	Pen- tosan	Zugfestigkeit kg/cm ²	
	%	%	%	%	%	%	%	feucht u_{FS}	luft- trocken
A. Ausgangsholz	100,0 (0)	19,3 (0)	42,2 (0)	38,5 (0)	4,4 (0)	4,4 (0)	23,9 (0)	820	1240
B. entlignifiziert	79,1 (20,9)	1,2 (95,1)	53,3 (0)	45,5 (6,5)	4,7 (15,5)	5,9 (0)	29,0 (4,2)	46	2130
C. entlignifiziert, polyosenarm, mit 0,2 % NaOH beh.	58,9 (41,1)	0,8 (97,6)	71,8 (0)	27,4 (66,9)	0 (100)	4,4 (41,1)	25,8 (36,4)	0	4080
D. entlignifiziert, polyosenarm, mit 5 % NaOH beh.	47,5 (52,5)	0,3 (99,3)	88,8 (0)	10,9 (86,7)	0 (100)	2,5 (72,8)	10,2 (79,7)	0	2760

Die in Klammern gesetzten Werte geben die in den jeweiligen Behandlungsstufen ausgelösten Anteile an.

Klauditz folgerte aus den Ergebnissen, daß hydrophile Substanzen, wie das Pektin und die Polyosen der Mittelschicht (Mittellamelle + Primärwand, M+P), durch das Lignin geschützt werden. Durch Einlagerung des Lignins kommt es zur Entquellung und Verdichtung der hydratisierten Polysaccharidbestandteile, was eine 6-10fache

Festigkeitserhöhung zur Folge hat (Klauditz 1951). Die hydrophobierende Wirkung des Lignins kommt in erster Linie im lebenden Zellverband zum Tragen. Im luft-trockenen, verbauten Holz hat das Lignin zwar noch eine hydrophobierende, stabilisierende Wirkung, z. B. gegenüber hoher Luftfeuchtigkeit, in erster Linie wirkt das Lignin jedoch bindend und "druckfestmachend".

Nach der Entfernung des Lignins kommen als verbindende Bestandteile zwischen den Zellen nur noch Polyosen und Cellulose in Frage. Im Bereich der Mittelschicht kommt es zu einer Konzentrierung von Polyosen, die sich hauptsächlich aus Pektin-substanzen zusammensetzen (Meier 1961, Timell 1965). Untersuchungen von Stoll und Fengel (1978) konnten zeigen, daß zellwandübergreifende Cellulosefibrillen Fasern verbinden können. Durch Pektinsubstanzen werden nach einem Modell von Lee et al. (1982) faserverbindende Fibrillen in der Primärwand gebunden.

Durch Behandlung mit 0,2%iger Natronlauge werden aus delignifizierten Birkenholzproben 41 % des Pektins und 67 % der Polyosen (Tab. 2.3) ausgelöst (Klauditz 1957). Der größte Teil der im Gewebeverband verbliebenen Polyosen besteht aus Pentosan. Genau in diesem Stadium besitzt die Zellwand eine maximale Trockenfestigkeit. Das Ansteigen der Festigkeit kann auch dadurch zustande kommen, daß die benachbarten Primärwände nach der Delignifizierung und Alkali-Extraktion näher zusammenrücken und dadurch über Wasserstoffbrückenbindungen enger miteinander verbunden werden (Stoll und Fengel 1978). Leopold und McIntosh (1961) führten ähnliche Versuche an Nadelholztracheiden durch und kamen zu dem gleichen Ergebnis; nachdem 30-40 % des Xylans ausgelöst waren, erreichte die Zugfestigkeit ein Maximum. Für das Galactoglucomannan konnte Mark (1967) mit Hilfe von Werten von Leopold und McIntosh (1961) nachweisen, daß die Abnahme der Zugfestigkeit mit der Abnahme des Mannangehalts, im Vergleich zum Xylan, noch besser korreliert ist. Aus diesen Ergebnissen folgte Mark (1967), daß Teile der Polyosen zellverbindend wirken und mit der Cellulose assoziiert sind.

Vergleicht man die Cellulosegehalte (Tab. 2.3) mit den Zugfestigkeiten der unterschiedlichen Behandlungsstufen, erkennt man, daß die Zellwandkomponente Cellulose den größten Teil der Belastungen, die in der Zellwand auftreten, aufnimmt (Mark 1967).

Die mechanischen Eigenschaften hängen hauptsächlich vom DP der Cellulose ab. Cellulose mit niedrigem DP ist gegenüber Feuchtigkeitsschwankungen sehr empfindlich, deshalb bewirken depolymerisierende Chemikalien nicht nur einen Kettenabbau (Ifju 1964).

2.3 Extraktstoffe

Unter dem Begriff Holzextraktstoffe wird eine Vielzahl verschiedener chemischer Stoffe zusammengefaßt, die hauptsächlich in der verholzten Zellwand eingelagert sind und im Gegensatz zu den Zellwandbestandteilen (Cellulose, Polyosen, Lignin) mit neutralen Lösungsmitteln weitgehend extrahiert werden können. Einschränkend muß hierzu bemerkt werden, daß sich einerseits Substanzen aus Holz extrahieren lassen, die nicht zu den Extraktstoffen gehören (wasserlösliche Polyosen, alkohollösliche Ligninanteile) und andererseits nicht alle Extraktstoffe extrahierbar sind (hochkondensierte Gerbstoffe, bestimmte Mineralstoffe). Welche und wieviele Substanzen ausgelöst werden, hängt von den verwendeten Lösungsmitteln ab. Die Holzextraktstoffe sind keine Strukturelemente, beeinflussen jedoch wichtige Eigenschaften des Holzes, wie z. B. Geruch, Farbe, Resistenz gegenüber Pilzen und Insekten, Wasseraufnahme, Durchlässigkeit etc.

Die Holzextraktstoffe können bei der Isolierung und Bestimmung der Zellwandbestandteile stören und werden deshalb vorher entfernt. Neben den Extraktstoffen können durch geeignete Wahl des Lösungsmittels definierte Abbauprodukte der Zellwandbestandteile ausgelöst werden. Im Hinblick auf die eigenen Untersuchungen sollen hauptsächlich kaltwasserlösliche, ethanol-benzollösliche bzw. petroleum-benzinlösliche und alkalilösliche Bestandteile des Fichtenholzes angesprochen werden.

Bei der Kaltwasser-Extraktion von feingemahlenem Holz werden neben Zuckern (z. B. Fructose, Saccharose, Raffinose etc.), Stärke und phenolischen Substanzen in erster Linie kurzkettige Polysaccharide ausgelöst.

Als wasserlösliche Polysaccharide isolierte Adams (1957) aus *Picea glauca* ein Galactoglucomannan und Arabino-xylogalactan in einer Ausbeute von 0,24 %.

Ebenfalls ein wasserlösliches Galactoglucomannan und ein Arabino-4-O-methylglucuronoxylan fanden Mills und Timell (1963) im Kaltwasserextrakt von *Picea engelmanni*. Die Untersuchung der Kaltwasserextrakte von Fichtenholz (Fengel 1966a) bestätigte die Ergebnisse von Mills und Timell (1963).

Durch Extraktion mit organischen Lösungsmitteln, wie Ethanol, Aceton oder Petroleumbenzin, werden neben phenolischen Substanzen (Flavonoide, Lignane, Stilbene) hauptsächlich Harzkomponenten (Harz-, Fettsäuren und Terpene) ausgelöst. Mit Ethanol-Benzol läßt sich, ohne vorhergehende Wasser-Extraktion, ein Anteil von ca. 2 % (Fengel 1966b) aus Fichtenholz extrahieren.

Der Anteil petroleumbenzinlöslicher Extraktstoffe in Fichtenstammholz beträgt ca. 1 % (Ekman 1980). Einen Überblick der petroleumbenzinlöslichen Extraktstoffe von Fichte gibt Tabelle 2.4.

Tabelle 2.4: Petroleumbenzinlösliche Extraktstoffe von Fichte (*Picea abies*)
(Ekman 1980) (mg/g atro Holz)

Komponente	Splintholz		Kernholz	
	Baum A	Baum B	Baum A	Baum B
Fettsäuren	6,77	5,65	3,29	2,52
Triglyceride-	5,54	4,52	1,67	1,02
Mono- u. diglyceride-	0,57	0,51	0,80	0,42
andere veresterte	0,66	0,62	0,53	0,56
Freie	+	+	0,29	0,52
Harzsäuren	1,21	1,38	0,95	1,07
Sterole	1,00	0,96	0,94	0,99
Freie	0,20	0,21	0,29	0,32
Veresterte	0,80	0,75	0,65	0,67
Triterpene (Alkohole)	0,13	0,14	0,13	0,14
Freie	+	+	0,02	0,02
Veresterte	0,13	0,14	0,11	0,12
Diterpene (Alkohole)	0,32	0,42	0,22	0,23
Freie	0,26	0,35	0,22	0,23
Veresterte	0,06	0,07	+	+
Diterpene (Aldehyde)	0,08	0,07	0,07	0,06
Alkyl Ferulate	0,12	0,08	0,19	0,12
Glyceryl Reste	0,36	0,30	0,22	0,12
Total	10,0	9,0	6,0	5,3
Ausgewogene Extraktstoffe	10,7	9,6	6,9	6,3

Die quantitativ größte Fraktion bilden die veresterten Fettsäuren, hauptsächlich Linolsäure und Linolensäure, gefolgt von den Harzsäuren (Abietinsäuren) und Sterolen (β -Sitosterol). Zwischen Splint- und Reifholz bestehen erhebliche Unterschiede. – Die Extraktstoffe von Fichte und Kiefernharz werden bei Ekman (1980) und Hafizoglu (1980) ausführlich beschrieben. Zur Isolierung und Analyse der in Tabelle 2.4 zusammengefaßten petroleumbenzinlöslichen Extraktstoffe entwickelte Ekman (1980) ein Untersuchungsschema (Abb. 2.5).

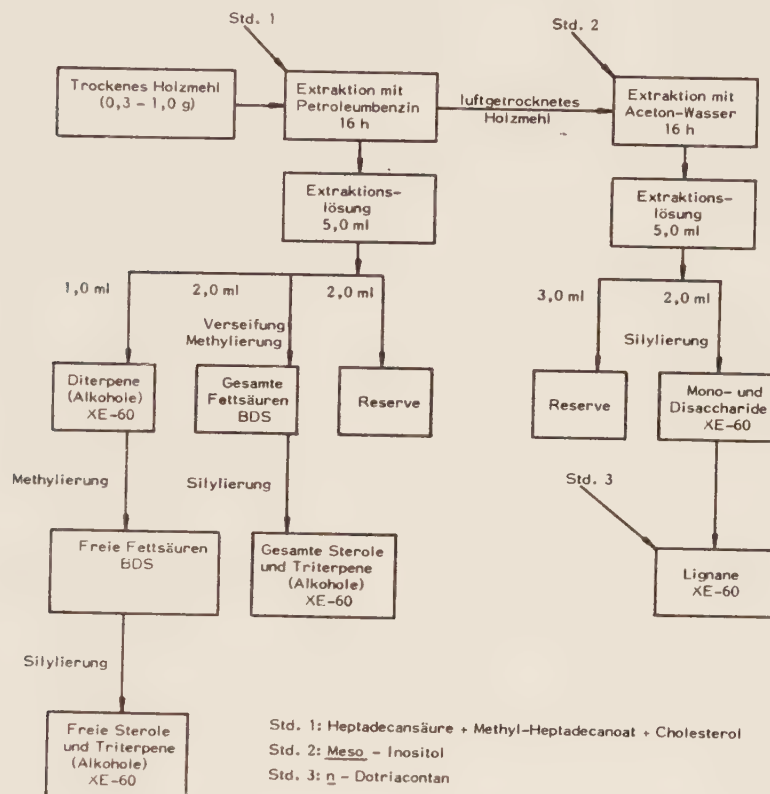


Abb. 2.5: Schema für die GC-Analyse von nichtflüchtigen Extraktstoffen des Fichtenholzes (*Picea abies*) (Ekman 1980)

Mit Hilfe verschiedener Derivatisierungsmethoden und hochauflösender Gas-Flüssigkeits-Chromatographie (GLC) sowie Gas-Chromatographie-Massenspektroskopie (GC-MS) war es möglich, ohne vorhergehende Fraktionierung die im Petroleumbenzin- und Aceton-Wasser-Extrakt vorkommenden Extraktstoffe der Fichte zu analysieren.

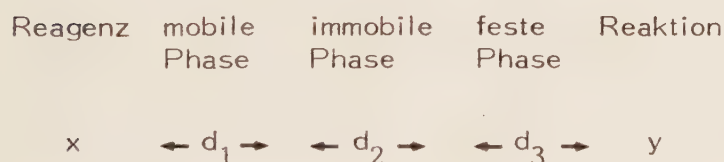
Bei der Extraktion von Holz mit alkalischen Lösungen (z. B. 1 % NaOH) werden neben Extraktstoffen auch Zellwandbestandteile mitausgelöst, wobei der Polysaccharidanteil überwiegt. Derartige Extraktionsverfahren werden in erster Linie dazu verwendet, um den Abbau von Zellwandbestandteilen zu untersuchen (Browning 1967, Procter 1973).

3. Das Verhalten von Gasen im Holz, insbesondere von Formaldehyd, Ammoniak, Schwefeldioxid und Chlor

3.1 Bewegung und Verteilung in der Zellwand

Die Frage der Eindringung und Verteilung von Flüssigkeiten in der Holzzellwand ist für viele Verfahren der Holzindustrie, z. B. die Imprägnierung, von großer Bedeutung. Dafür in Frage kommende Wege sind: die Zellumina mit den Tüpfeln, das Mikroporensystem in den Zellwänden und mechanisch erzeugte Risse in der Holzzellwand (z. B. in Zonen hoher Belastung). – Nach Tränkung von Kiefern-Splintholzproben mit wässrigen Lösungen von Metallverbindungen konnte elektronenmikroskopisch nachgewiesen werden, daß sich der größte Teil der Salze als Kontrastmittel in den Tori der Hoftüpfel und in den Mittelschichten anreichert, hauptsächlich in Bereichen mit hohem Polyosengehalt (Fengel 1971). Aus den Ergebnissen wird gefolgert, daß der Flüssigkeitstransport innerhalb der Zellwände hauptsächlich in den Polyosenschichten vor sich geht und daher vom Polyosengehalt der einzelnen Wandschichten abhängig ist. Bauch et al. (1968) konnten zeigen, daß der Torus in den Nadelhölzern hauptsächlich aus Polyosen aufgebaut ist, was mit der Beobachtung des hohen Kontrastmittelgehalts in den Tori übereinstimmt.

Da in der vorliegenden Arbeit Gase an Stelle von Flüssigkeiten ins Holz eindringen, ergeben sich etwas andere physikalische Bedingungen. Niedermolekulare Verbindungen in der Gasphase verteilen sich schneller und gleichmäßiger in der Struktur des Holzes. – Schuerch (1968) entwarf für die Diffusion von Gasmolekülen im Holz folgendes Modell:



Dabei durchläuft ein Molekül drei Abschnitte; zuerst freier Transport durch Konvektion, dann Diffusion in einer immobilisierten Phase (z. B. Wasser) und zum Schluß Diffusion in einer festen Phase. – Anhand des bereits beschriebenen

übermolekularen Zellwandaufbaus (→2.1.) sollen einige Überlegungen hinsichtlich der Diffusion und Reaktion von Gasen in der Zellwand angestellt werden. Unter Normalbedingungen ($T = 20^{\circ}\text{C}$, $p = 1013 \text{ mbar}$) und einer Holzfeuchte von ca. 10 % befindet sich im Lumen der Tracheiden kein Wasser, d. h. ein Gas kann sich durch Konvektion im Lumen ausbreiten; eingeschränkt wird die Konvektion durch die Zellwand bzw. die Tüpfel. Das Eindringen in die Zellwand kann, wie bereits erwähnt, vom Lumen her und in der Tüpfelregion erfolgen. Die Diffusionsgeschwindigkeit und das Reaktionsverhalten der Gasmoleküle in der Zellwand wird davon abhängen, in welcher Phase sie sich befinden.

Anhand des Struktur-Modells (Abb. 2.2) kann angenommen werden, daß es in der Zellwand drei Bereiche gibt, die struktur- und chemischbedingt unterschiedlich viel Wasser aufnehmen können:

- Die kristallinen Cellulosefibrillen, die nur in den ungeordneten Bereichen und an ihrer Oberfläche Wasser aufnehmen können;
- die Polyosen, die verhältnismäßig viel Wasser binden können und dadurch ein starkes Quellvermögen besitzen;
- das Lignin, in dessen amorpher, mehr hydrophober Struktur Kapillaren vorkommen können, die einen Wassertransport ermöglichen (→2.1.).

Zu der Anzahl und Größe der Kapillaren muß bemerkt werden, daß die Angaben hierfür abhängig von der verwendeten Untersuchungsmethode zwischen 0 % (Stone und Scallan 1965) und 4 % (Kellogg und Wangaard 1969) bei einer Holzfeuchtigkeit $u = 0 \%$ schwanken.

Nach dem Modell von Schuerch (1968) kann aufgrund der oben gemachten Aussagen angenommen werden, daß die Grenze zwischen mobiler und immobiler Phase (Wasser) durch die Zellwand gegeben ist; ein Transport in mobiler Phase in den Kapillaren des Lignins ist nicht auszuschließen. - Die Diffusion und Reaktion der Gasmoleküle in der Zellwand würde dann zum größten Teil in einer wässrigen Phase stattfinden.

Im Rahmen dieser Arbeit kann auf die Bedeutung des Wassers im Holz nicht weiter eingegangen werden. Die wenigen Literaturstellen zeigen, daß diesbezügliche Betrachtungen oft recht einseitig, d. h. nur physikalisch-mechanisch bzw. biologisch-chemisch erfolgen.

3.2 Physikalisch-chemische Daten

Für die Untersuchungen wurden folgende Gase ausgewählt: Formaldehyd, Ammoniak, Schwefeldioxid und Chlor (→ 4.3). Zur Charakterisierung der verwendeten Gase sind in Tabelle 3.1 einige physikalisch-chemische Daten zusammengefaßt.

Tabelle 3.1: Physikalisch-chemische Eigenschaften der verwendeten Gase
(Weast und Astle 1980)

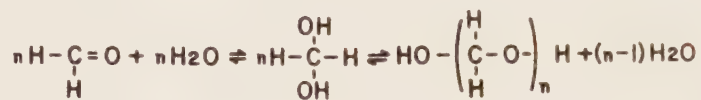
	CH ₂ O	NH ₃	SO ₂	Cl ₂	H ₂ O	Luft
Molekülmasse	30,03	17,03	64,06	70,91	18,01	28,96
Dichte mg/cm ³ (20°C; 1013 mbar)	1,25	0,71	2,67	2,95	998,2	1,20
Bindungslänge 10 ⁻⁸ cm	C-H; 1,060 C-O; 1,230	N-H; 1,018	S-O; 1,432	Cl-Cl; 1,988	C-H; 0,960	-
Bindungswinkel	H-C-H; 125,8°	H-N-H; 107,3°	O-S-O; 119,5°	-	H-C-H; 105,0°	-
Viskosität m Pas·10 ⁻² (20°C; 1013 mbar)	1,000	0,982	1,254	1,327	100,2	1,827
Löslichkeit der Gase in Wasser g/100 cm ³ (0°C; 1013 mbar)	8,1	89,9	22,8	1,46	-	-
MAK-Werte mg/m ³	1,2	35	13	1,5	-	-

Neben der Molekülmasse und der Dichte werden die geometrischen Verhältnisse der Moleküle anhand der Bindungslänge und des Bindungswinkels dargestellt. Die Viskosität läßt unter anderem Aussagen über die Ausbreitungsgeschwindigkeit der Gase zu. Die Löslichkeit der Gase in Wasser ist, wie erwähnt, für die Bewegung und Reaktion der Gase in der Zellwand von großer Bedeutung. Ergänzt werden die Daten durch die MAK-Werte, Gaskonzentrationen, die in der Praxis Maximalwerte am Arbeitsplatz darstellen.

3.3 Formaldehyd

Formaldehyd ist bei Raumtemperatur ein stechend riechendes, farbloses Gas und ist etwa genauso schwer wie Luft. Es zählt zu den reaktivsten organischen Chemikalien und weicht darin von anderen homologen Aldehyden und Ketonen stark ab. Die Atome des Moleküls liegen in einer Ebene; die Bindungswinkel und Bindungsabstände sind

in Tabelle 3.1 angegeben. Reines, trockenes Formaldehyd-Gas zeigt bei Temperaturen zwischen 80 und 100°C keine Polymerisation. In Gegenwart von Wasserdampf und Spuren anderer polarer Verbindungen (organische und anorganische Säuren, Alkalien) ist das Gas nur bei einem Druck von 2,5 – 4 mbar oder bei Konzentrationen von ungefähr 0,4 % bei ca. 20°C stabil. Selbst die reinsten Formaldehydlösungen haben leicht sauren Charakter, was auf Spuren von Ameisensäure zurückgeführt werden kann. Im Wasser liegt Formaldehyd in drei Molekülformen vor; als CH₂O, dem hydratisierten Monomer Methylenglykol und in Form von polymeren Hydraten, Polyoxymethylenglykole (Walker 1964):



In Verbindung mit anderen Chemikalien (z. B. Harnstoff) wird Formaldehyd als Bindungsmittel in der Spanplattenindustrie verwendet. Ein Teil des Formaldehyds wird nur sehr schwach im Holz gebunden und mit der Zeit wieder abgegeben (Ginzel 1971, Kazakevics und Spedding 1978). Zur Vermeidung der Formaldehydabgabe wurden mehrere Methoden vorgeschlagen (Roffael 1973, Anderson et al. 1976, Stevens et al. 1979, Meyer et al. 1980, Marutzky et al. 1981). Durch teilweise Vernetzung der freien OH-Gruppen mit gasförmigem Formaldehyd wird das Schwind- und Quellverhalten des Holzes (Stamm 1959, Burmester 1971 a, b, c) sowie das Resistenzverhalten gegenüber Mikroorganismen verbessert (Stamm und Baechler 1960).

Die Reaktion von Formaldehyd mit Cellulose wurde sehr intensiv innerhalb der Textilforschung untersucht (Roff 1958). Unter neutralen und alkalischen Bedingungen kommt es zwischen Formaldehyd und Cellulose zur Bildung von Halbacetalen, unter sauren Bedingungen bilden sich Acetal- und Formalbindungen. Durch die Behandlung mit Formaldehyd kommt es nur unter stark sauren Bedingungen zu einer Veränderung der chemischen und physikalischen Eigenschaften, durch Bildung stabiler Methylenether oder Formale (Walker 1964).

Wenig weiß man bis heute über Reaktionen zwischen Formaldehyd und Lignin. Untersuchungen von Perjodatligninen, die mit Formalin in saurem Medium behandelt wurden,

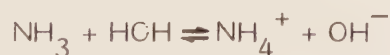
zeigen, daß am C₆-Atom des aromatischen Rings und in α -Stellung der Seitenkette möglicherweise Substitutionsreaktionen stattfinden. Durch Wasserabspaltung der in C₆- und α -Stellung befindlichen Formaldehydmoleküle kann es zur Bildung von Etherbrücken kommen (Jain und Pruves 1961). In alkalischem Medium kann Formaldehyd mit Lignin durch Substitution am C₅-Atom des aromatischen Rings (Lederer-Manasse Reaktion) und durch Tollensreaktion in der Seitenkette reagieren (Marton et al. 1966). Untersuchungen von Sastry (1966) bestätigen, daß die Kondensation zwischen Lignin und Formaldehyd hauptsächlich im stark sauren Bereich erfolgt, während im alkalischen ein Großteil des Formaldehyds zu Paraformaldehyd rekondestriert.

Neuere Untersuchungen von Stevens und Parameswaren (1981) zeigen, daß z. B. Pappelholz ca. 0,1 % (bez. auf atro Holz) monomeren Formaldehyd durch nicht katalysierte Reaktion bindet. Der gebundene Formaldehyd führt zur Quellung der Zellwände (Johns und Jahan-Latibari 1979); die Polyosen werden teilweise verändert bzw. abgebaut. Die Schädigung der Polyosen führt man auf hydrolytische Effekte der im Paraformaldehyd vorhandenen Ameisensäure zurück.

Aufgrund der bisher gefundenen Ergebnisse ist anzunehmen, daß es nur unter stark sauren Bedingungen zu Veränderungen der Cellulose, Polyosen und des Lignins durch den Formaldehyd kommt.

3.4 Ammoniak

Ammoniak ist ein farbloses, diamagnetisches Gas, das die Schleimhäute stark reizt. Es ist entsprechend seiner Molekülmasse (17,3) leichter als Luft; strukturell bildet das Ammoniakmolekül eine trigonale Bipyramide (Tab. 3.1). Die charakteristischste Eigenschaft des Ammoniaks ist seine basische Wirkung. Löst man Ammoniak in Wasser auf, so zeigt die Lösung basische Eigenschaften, die auf die Fähigkeit des Ammoniaks zurückgehen, Protonen unter Bildung von Ammoniumionen aufzunehmen:



Das Gleichgewicht der Reaktion liegt weitgehend auf der linken Seite, so daß sich der größte Teil einer wässrigen Ammoniaklösung aus Hydraten ($\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$, $2\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$) zusammensetzt, bei denen das Wasser über Wasserstoffbrücken mit dem Ammoniak verknüpft ist, worauf die hohe Wasserlöslichkeit des Ammoniaks beruht (Tab. 3.1). Ammoniak wird also, wenn überhaupt, in hydratisierter Form oder als NH_4^+ -Ion mit Zellwandkomponenten reagieren.

Sehr umfangreich ist die Literatur über die Einwirkung von Ammoniak auf Holz, da sich dieses nach Tränkung mit flüssigem Ammoniak plastisch verformen läßt (Schuerch 1964, Bariska 1974). Durch den Prozeß der Holzplastifizierung kommt es zu chemischen, physikalisch-chemischen und strukturellen Veränderungen im Holz, was zur Folge hat, daß örtliche Spannungsunterschiede aufgehoben werden und damit eine gleichmäßigere Kräfteübertragung über den ganzen Querschnitt ermöglicht wird (Bariska 1969b). Das Ammoniakmolekül kann mit Hilfe seiner drei stark exponierten Wasserstoffatome die bestehenden Wasserstoffbrücken leicht aufbrechen und neue ausbilden, wobei die erste Molekülschicht chemisch, die darüberliegenden durch Adsorption gebunden werden (Bariska und Popper 1975, Bariska und Schuerch 1977). Das behandelte Holz wird hygroskopischer, quillt sehr stark und seine innere Oberfläche verdoppelt sich (Erin's 1971, Erin's et al. 1971, Bariska und Popper 1971). Die Fibrillen der Primärwand werden verdichtet (Berzin's 1972). Nach der Entfernung des nichtgebundenen Ammoniaks verbleibt ca. 1 % Stickstoff im Holz (Mahdalik et al. 1971). Es zeigen sich Schrumpfungerscheinungen, vor allem im Mittelschicht- und S1-Bereich (Bariska 1969a, Parham 1971a, b, Coles 1973, 1978). Die verbesserte Formstabilität des behandelten Holzes schrieb Schuerch (1964) einer tieferreichenden Plastifizierung des Holzes zu. Er argumentierte, daß Ammoniak ein – wenn auch schwaches – Lösungsmittel für alle Hauptbestandteile des Holzes sei. Durch Aufbrechen von physikalischen oder Wasserstoffbrückenbindungen können Cellulosefibrillen gespalten werden (Schuerch 1964). Das NH_3 -Molekül kann aber das Kristallgitter infolge seines kleinen Molekülvolumens nicht soweit auseinander drängen, daß es aufgelöst wird (Bariska 1974). G. Herzberg (1962) nahm IR-Spektren von ammoniakgetränkter Cellulose auf. Da er nur eine unwesentliche Verschiebung der Absorptionslinien fand, folgerte er, daß Ammoniak mit der Cellulose keine chemische Bindung eingeht, sondern an der Cellulose nur absorbiert wird. Untersuchungen von Parham (1971a) zeigten, daß sich die Kristallinität der Cellulose

ändert, wobei eine Gitteränderung nicht ausgeschlossen erscheint (Berzin's 1972). Solar und Melcer (1980) beobachteten einen Abfall des DP's der Cellulose bei behandelten Hainbuche von ca. 30 %.

Obwohl die Polyosen chemische Bindungen mit Ammoniak eingehen, wird ihr Verhalten jenem der Cellulose gleichgesetzt (Yan und Purves 1956a, b). Durch Deacetylierung, Auflösen von Etherbindungen im Pektin und Aufbrechen der Wasserstoffbrücken- und physikalischen Bindungen zwischen Polyosenketten kommt es zu einer Änderung der strukturellen Verteilung und Verdichtung der Polyosen in der Zellwand (Yan und Purves 1956b, Wang et al. 1964, Erin's und Cinite 1971, Erin's et al. 1971, Bariska 1974). Solar und Melcer (1980) analysierten die Polyosen von ammoniakbehandelter Hainbuche. Es zeigte sich, daß der Abbau der Polyosen auf die geringe Resistenz der Hexosen gegenüber Alkali zurückzuführen ist, während das Xylan unter schwach alkalischen Bedingungen an die Cellulose angelagert wird. Einzelne Autoren sehen das Wesen der Plastifizierung in der hydrolytischen Loslösung der Polyosen vom Lignin und einer daraus resultierenden Aktivierung beider Komponenten (Runkel 1951a, b, Stone und Scillan 1968, Brownell 1971).

Niedermolekulare Lignine werden nach Yan und Purves (1956b) in Ammoniak löslich, während Lignine mit hoher Molekülmasse lediglich plastischer werden dürften (Brauns 1952).

Die Biege- und Zugfestigkeit steigt nach der Behandlung mit Ammoniak leicht an, während die Schlagbiegefestigkeit abnimmt (Mahdalik et al. 1971).

Die durch Einfluß von gasförmigem Ammoniak entstandenen chemischen Veränderungen am Buchenholz wurden von Labsky und Suty (1975) zusammengefaßt:

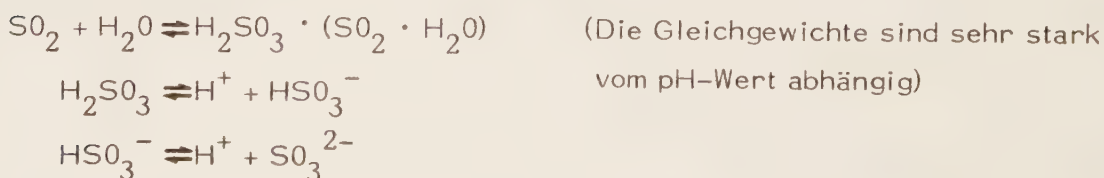
1. Aus dem mit gasförmigem Ammoniak behandelten Holz lösen sich in heißem Wasser (bez. auf Holz):
 - Acetamid (4,8 %), entstanden durch Abspalten von Acetylgruppen
 - Polysaccharide, hauptsächlich Pentosane (1,6 %)
 - Lignin (1,4 %)
2. Die Zunahme der Löslichkeit von Holzkomponenten in heißem Wasser wird vor allem verursacht durch:

- Ammonolyse von Ester-, Lacton- und Acetalbindungen
 - Depolymerisierung von Polyosen- und Ligninmolekülen
3. Infolge der angeführten Reaktionen, sowie durch Lösen eines Teils von Zellwandbestandteilen (7-9 %) ändern sich die physikalischen und mechanischen Holzeigenschaften, insbesondere die Reaktivität gegenüber Wasser und die viskoelastischen Eigenschaften.
4. Die Bindung des Stickstoffs an die Holzbestandteile erfolgt im wesentlichen:
- durch Neutralisierung der existierenden und entstehenden Carboxylgruppen (Ionenbindungen)
 - in Form von Amiden, hauptsächlich durch Verseifungsreaktionen von Esterbindungen
 - durch andere kovalente Bindungen, die gegenüber einer wässrigen NaOH-Lösung beständig sind.

90 % des gebundenen Stickstoffs finden sich im Heißwasser-Extrakt.

3.5 Schwefeldioxid

Schwefeldioxid ist ein farbloses, stechend riechendes, giftiges Gas, das etwa zweimal so schwer ist wie Luft (Tab. 3.1). Die gewinkelte Struktur der Schwefeldioxid-Moleküle kann als Resonanzhybrid angesehen werden, die S-O-Bindungen haben dadurch Doppelbindungscharakter. Schwefeldioxid löst sich nur mäßig in Wasser (Tab. 3.1) und bildet dabei Lösungen von schwefliger Säure (s.u.). Das Gleichgewicht der Reaktion liegt ganz auf der linken Seite, so daß fast alles gelöste Schwefeldioxid als unverändertes Schwefeldioxid vorliegt. Schweflige Säure dissoziiert in H^+ - und HSO_3^- -Ionen und besitzt hauptsächlich reduzierende Eigenschaften. Auch die wässrige Lösung des Schwefeldioxids und gasförmiges Schwefeldioxid zeigen reduzierende Wirkungen. Bei der Behandlung von Holz mit gasförmigem Schwefeldioxid könnten also folgende Verbindungen einen Abbau der Zellwandkomponenten bewirken:



Die aufgeführten Verbindungen werden zum Teil beim sauren Sulfitaufschluß zur Herstellung von Zellstoff wirksam. Dabei erfolgt eine Abspaltung der α -Hydroxy- und α -Ether-Gruppen des Lignins unter gleichzeitiger Bildung eines resonanzstabilisierten Carbonium-Ions. Durch das hydratisierte Schwefeldioxid werden die elektrophilen Stellen am Carbonium-Ion sulfoniert (Abb. 3.1).

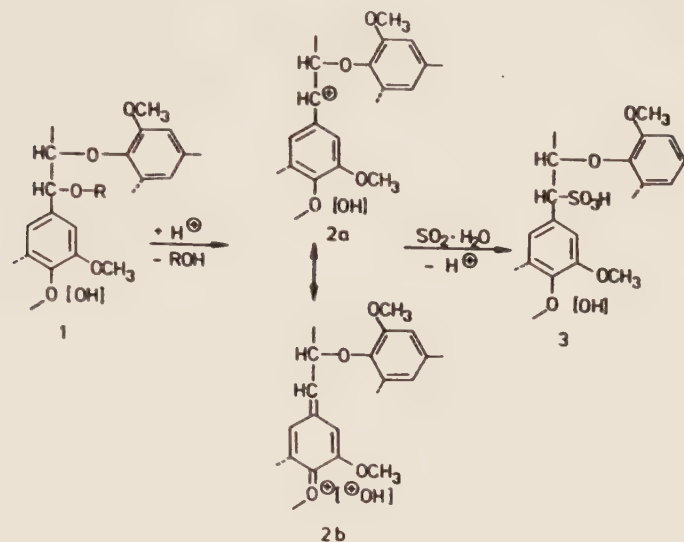


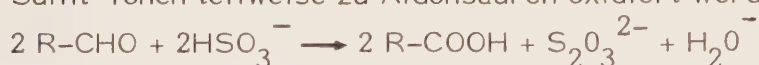
Abb. 3.1: Reaktionen von β -Aryl-Ether- und offenen α -Ether-Strukturen des Lignins beim sauren Sulfit-Aufschluß (Gellerstedt und Gierer 1971)

Mit steigender Acidität treten Kondensationsreaktionen der Carbonium-Ionen in Konkurrenz mit der Sulfonierung (Sjöström 1981). Die Sekundärwände werden im Vergleich zur Mittelschicht schneller delignifiziert (Wood und Goring 1973). Da glycosidische Bindungen sehr leicht durch Säuren gespalten werden, kommt es während des sauren Sulfit-Aufschlusses zum teilweisen Kettenabbau der Polysaccharide.

Durch Behandlung von Holz mit mineralischen Säuren und anschließenden elektronenmikroskopischen Beobachtungen der Zellwandstrukturen können Beziehungen zwischen hydrolytischem Abbau von Zellwandsubstanzen und strukturellen Veränderungen hergeleitet werden. Bereits bei niedrigen Säurekonzentrationen erfolgt ein Abbau der Polyosen hauptsächlich in der S1 und Mittelschicht, wodurch die Tracheiden vonein-

ander getrennt werden (Fengel und Bartels 1980). Im Vergleich zur Cellulose werden die Polyosen bedeutend stärker von Säuren angegriffen, da sie teilweise amorphe Strukturen, einen niedrigeren DP und labilere glycosidische Bindungen besitzen.

Bei den Nadelholzpolyosen kommt es hauptsächlich zur Abspaltung der Seitengruppen, nämlich der Galactose bzw. Arabinose und der Acetylgruppen. Die während der Hydrolyse aus Polysacchariden abgespaltenen Monosaccharide können durch Sulfite-Ionen teilweise zu Aldonsäuren oxidiert werden ($\rightarrow 4.5.3$) (Sjöström 1981).



R = Monosaccharidrest

Auch an den im Holz verbliebenen Polysacchariden sind Veränderungen nicht auszuschließen. Es kann angenommen werden, daß bei der Behandlung von Holz mit gasförmigem Schwefeldioxid zumindest ähnliche Reaktionen wie beim sauren Sulfite-Aufschluß oder der Hydrolyse ablaufen.

In der Literatur sind bis jetzt nur wenige Untersuchungen bekannt, die sich direkt mit der Wirkung von gasförmigem Schwefeldioxid auf Holz beschäftigen. Spedding (1970) und Edwards (1968) führten die schädigende Wirkung des Schwefeldioxids auf die Bildung von Säuren zurück. Durch die Hydrolyse mit gasförmigem Schwefeldioxid vor dem Sulfite-Aufschluß wurde versucht, die Polyosen weitgehendst zu entfernen (Millet et al. 1976, Springer und Libkie 1980).

3.6 Chlor

Chlor ist ein gelbgrünes, erstickend riechendes Gas, ca. 2,5mal so schwer wie Luft (Tab. 3.1). Unter Normalbedingungen besteht Chlor aus zweiatomigen Molekülen, in denen die Atome eine Einfachbindung (Tab. 3.1) ausbilden. Es gehört zu den chemisch reaktionsfähigsten Elementen und verbindet sich – meist schon bei normaler Temperatur, noch heftiger bei erhöhter Temperatur – mit fast allen anderen Elementen unter starker Wärmeentwicklung.

Trockenes Chlor ist viel reaktionsträger als feuchtes. Durch Lichtenergie werden Reaktionen des Chlors beschleunigt. Leitet man Chlor in Wasser ein, wobei die Löslichkeit sehr gering ist (Tab. 3.1), so bildet sich bis zu einem bestimmten Gleichgewicht Salzsäure und unterchlorige Säure. Das Gleichgewicht liegt ganz auf der linken Seite, da Salzsäure und unterchlorige Säure ein großes Bestreben haben, sich in exothermer Reaktion unter Bildung von Chlor umzusetzen. Das Reaktionsgleichgewicht hängt auch sehr stark vom pH-Wert ab; so liegt bei einer 0,1 molaren Lösung und einem pH-Wert von 3,5 je die Hälfte des Chlors als Cl_2 und HOCl in der Lösung vor. Betrachtet man die Wirkung des Chlors im Holz, so ist anzunehmen, daß je nach Wassergehalt ein Teil des Chlors dissoziiert, der größte Teil jedoch als feuchtes Gas vorliegt und direkt mit den Zellwandsubstanzen reagiert. Der Dissoziationsgrad wird davon abhängen, wieviel HCl bzw. HOCl mit Zellwandbestandteilen reagieren.

Die Reaktionen, die zwischen Holzbestandteilen und Chlor stattfinden, können mit denen der Bleiche verglichen werden. Es muß jedoch hinzugefügt werden, daß vor der Bleiche der größte Teil des Lignins bereits entfernt wurde. Chlor reagiert mit organischen Verbindungen auf zwei prinzipiell verschiedene Arten. Erstens reagiert molekulares Chlor direkt mit organischen Verbindungen; zweitens geht das Chlormolekül durch Lichteinwirkung sehr schnell in Chlorradikale über, die dann mit organischen Verbindungen reagieren.

Die Reaktion zwischen Chlor und Lignin erfolgt vermutlich über den positiven Pol der polarisierten Moleküle ($\delta^- \text{Cl} - \text{Cl} \delta^+; \delta^- \text{HO} - \text{Cl} \delta^+$) (Sjöström 1981). In Abbildung 3.2 sind mögliche Abbaumechanismen dargestellt. Die Reaktionen des Chlors mit Lignin können in Substitutions-, Oxidations- und Additionsreaktionen eingeteilt werden. Die Substitutionsreaktionen (SU) erfolgen hauptsächlich am C_6 - und C_5 -Atom des aromatischen Rings und führen zu chlorierten Ligninprodukten und Salzsäure. Die Substitution am C_1 -Atom bewirkt die Seitenkettenabspaltung. Die Oxidationsreaktionen (OX) führen sowohl zur Spaltung benachbarter Lignineinheiten als auch zur Abspaltung von Methoxylgruppen. Außerdem können Additionsreaktionen (AD) in den Seitenketten zustande kommen (Sjöström 1981).

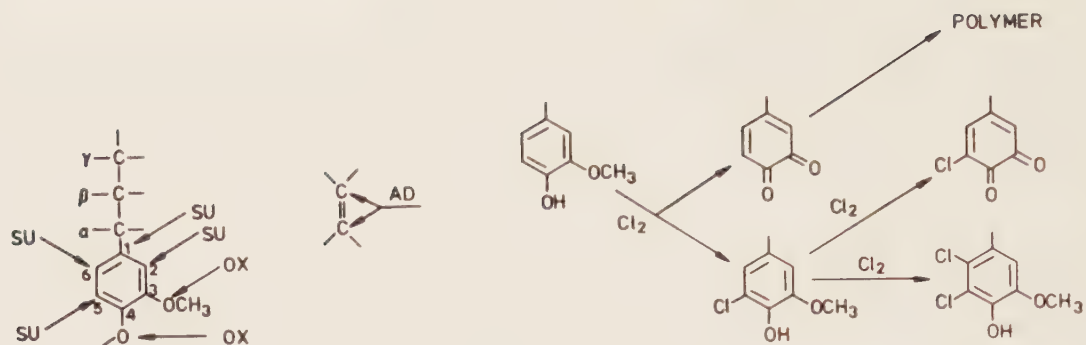
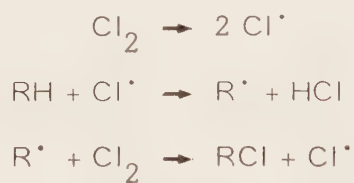


Abb. 3.2: Reaktive Stellen für Chlor in einer Guaiacylpropan-Einheit (Sjöström 1981, links); Reaktionsbeispiel einer Guaiacylpropan-Einheit mit Chlor (Hardell und Lindgren 1975, rechts)

Im Gegensatz zum Sulfit-Aufschluß, bei dem das Lignin der Sekundärwand bevorzugt entfernt wird, erfolgt die Delignifizierung mit Chlor im sauren Milieu sowohl in der Sekundärwand als auch in der Mittelschicht mit der gleichen Geschwindigkeit (Wood et al. 1972). Der topochemische Effekt der Delignifizierung scheint in erster Linie vom Polyosengehalt am Anfang der Delignifizierung abzuhängen.

Neben den Reaktionen zwischen Chlor und Lignin kommt es auch zu Reaktionen zwischen Chlor und den Polysacchariden; dabei reagiert Chlor wahrscheinlich über einen Radikalmechanismus mit den Polysacchariden:



Die glycosidischen Bindungen der Polysaccharide werden durch Oxidation am C₁-Atom mit Chlornradikalen aufgespalten; dabei kommt es in erster Linie zur Bildung von Glukonsäure (Abb. 3.3). Ein weiterer oxidativer Abbau kann zu den in Abbildung 3.3 aufgeführten Säuren führen: Glucuron-, Erythron- und Arabinonsäure (Sjöström 1981).

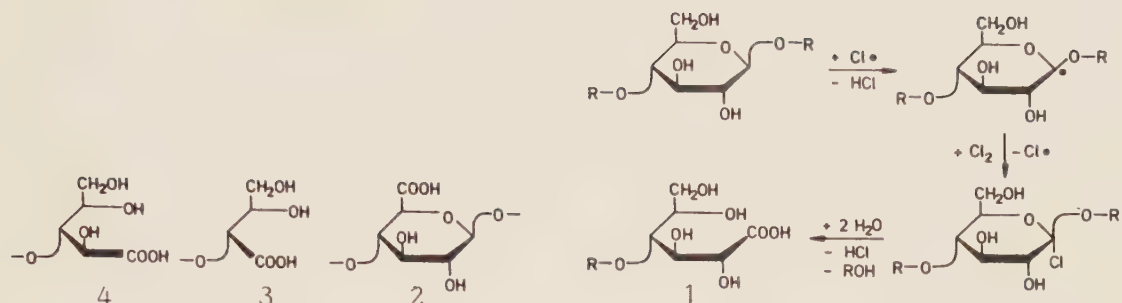


Abb. 3.3: Beispiel für die Oxidation von Cellulose durch Chlornradikale und mögliche Carboxylgruppenstrukturen: Glukonsäure (1), Glucuronsäure (2), Erythronsäure (3); Arabinonsäure (4)

3.7 Bisherige Untersuchungen an chemikalienbelasteten Bauten

Anhand einiger Beispiele aus der Praxis soll gezeigt werden, welche Schäden durch aggressive Gase am Holz entstehen können. Mönck (1975) untersuchte Fichten- und Kiefernholzbalken aus einer 40 Jahre alten Mineraldüngerhalle. Durch die aggressive Atmosphäre sank der pH-Wert im Holz auf 1,75; es konnte ein starker Abbau der Cellulose und des Lignins beobachtet werden. Die Biege- und Zugfestigkeit nahm dadurch stark ab. Die aufgetretenen Brüche erfolgten abrupt und das Bruchbild war kurzfasrig. Parameswaran (1981) untersuchte ebenfalls Fichtenholzproben aus einer 40 Jahre alten Kali-Lagerhalle und kam zu dem Schluß, daß chemische und strukturelle Veränderungen der Zellwandbestandteile nur an der Oberfläche (3–5 mm) der Brettschichtträger auftreten. Die in dieser Zone eingelagerten KCl-Kristalle führten zur Quellung und einer Degradation der Tracheidenwände. Es wurden Abbauerscheinungen am Lignin, den Polyosen und der Cellulose beobachtet, im wesentlichen eine Hydrolyse der Polyosen. An Brettschichtträgern einer Batterie-Lagerhalle traten Säureschäden auf, die zum Teil durch bauliche Maßnahmen hervorgerufen wurden (Cyron 1977). Barton und Hunt (1974) untersuchten Douglasienholz-Balken aus Zellstoffbleichereien und fanden starke Veränderungen an den Polysacchariden und am

Lignin. Das Xylan wurde im Vergleich zum Mannan stärker abgebaut, der DP der Cellulose ging maximal um 40 % zurück. Der Abbau der Polysaccharide, d.h. die Hydrolyse, hing sehr stark vom pH-Wert, der Feuchtigkeit und der Temperatur ab. Krach und Gos (1978) berichteten über die Korrosion geleimter Holzkonstruktionen unter dem Einfluß aggressiver Industriegase. Die Aggressivität der Gase gegenüber Buchen- und Kiefernspiltholz nahm in der Reihenfolge Cl_2 , NO_2 , HCl , SO_2 ab. Es konnte ebenfalls eine Abnahme der Polyosen festgestellt werden.

4. Eigene Untersuchungen und Ergebnisse

4.1 Arbeitsablauf

Der in Abbildung 4.1 schematisch dargestellte Arbeitsablauf zeigt auf der linken Seite die Behandlung und Aufarbeitung der Proben, während auf der rechten Seite die Untersuchungsmethoden aufgeführt sind. Das Grundgerüst der Probenaufbereitung bildet die dreistufige Extraktion, wobei nacheinander wasserlösliche (KW), ethanol-benzollösliche (EB) und alkalilösliche Bestandteile (A) aus den Holzproben entfernt werden.

Mit Hilfe der aufgeführten Analysenmethoden sollten zunächst quantitative Veränderungen der Hauptbestandteile des Holzes erfaßt werden. Während die Zuckerzusammensetzungen des Holzes bzw. der Extraktionsrückstände (H, HKW, HEB, HA) und der Extrakte Veränderungen an den Polysacchariden aufzeigen sollten, war die Bestimmung der Methoxylwerte zum Erkennen des Ligninabbaus gedacht. Die Elementaranalysen sollten Hinweise auf die Bindung der Gase im Holz geben. Ein möglicher Abbau der Cellulose kann anhand des durchschnittlichen Polymerisationsgrades (DP) festgestellt werden. Die IR-Spektren und chromatographischen Verfahren sollten erste Hinweise über Abbauprodukte in den Extrakten geben. Die bisher genannten Analysenverfahren dienen vor allem der Beurteilung von chemischen Veränderungen. Neben diesen Untersuchungen wurden strukturelle Veränderungen auch im Rasterelektronenmikroskop (REM) beobachtet. Diese Studien sind jedoch nicht Teil dieser Arbeit. Die Sorptionsversuche wurden durchgeführt, um den Verlauf der Gasaufnahme durch das Holz zu ermitteln und definierte Proben für physikalisch-mechanische Untersuchungen zu erhalten.

4.2 Versuchsanordnung

Die Abbildungen 4.2 und 4.3 zeigen die Versuchsanordnung, die verwendeten Kammern und die Anordnung der Proben in den Kammern. Die Gasentnahme erfolgte durch fein regulierbare Flaschendruckminderer. Bevor das Gas zum Durchflußmesser gelangte, wurde es in einem Rückflußkühler, der an einem Thermostaten angeschlossen war, auf eine konstante Temperatur von $\pm 20^{\circ}\text{C}$ gebracht.

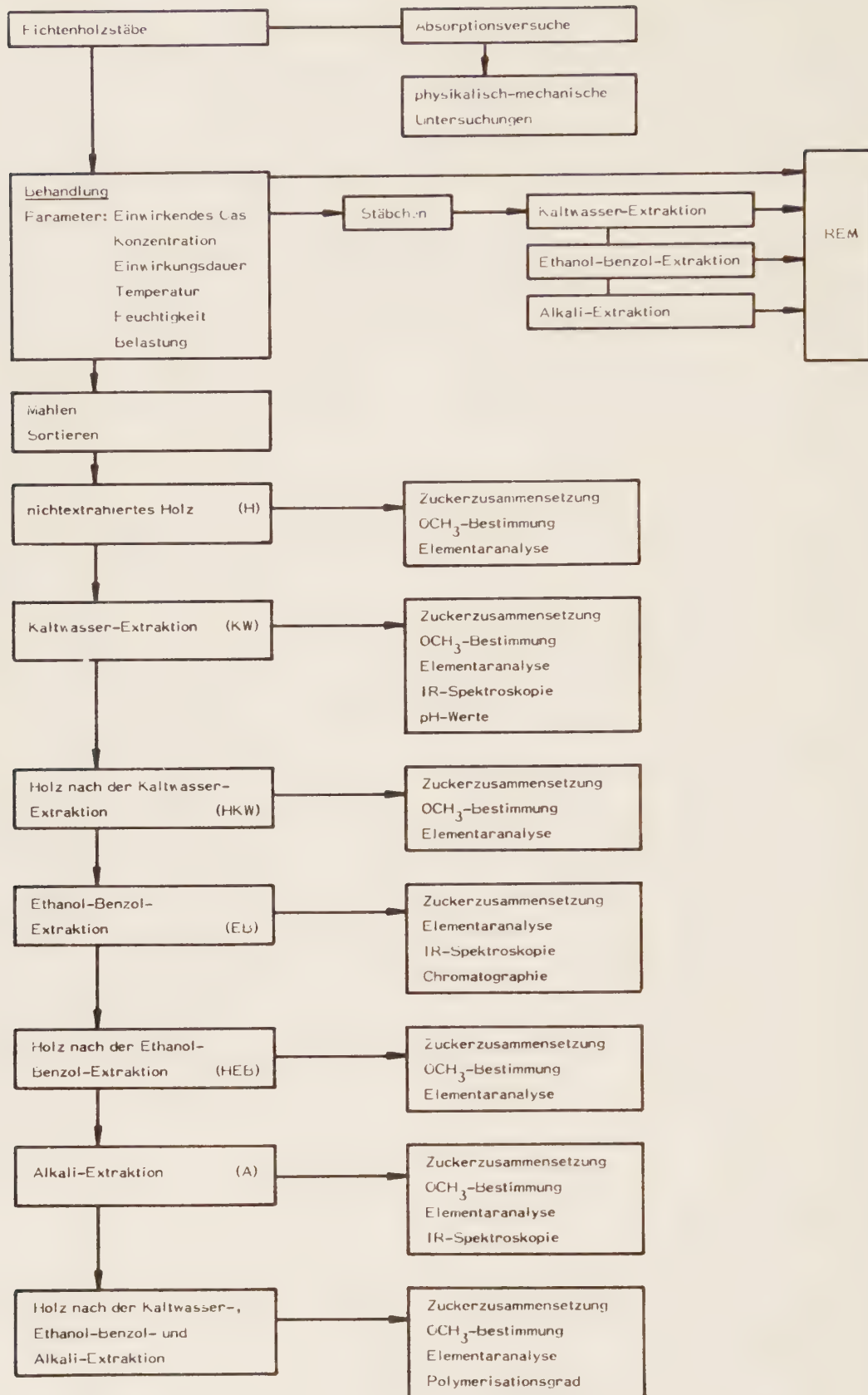


Abb. 4.1: Schematische Darstellung des Arbeitsablaufes

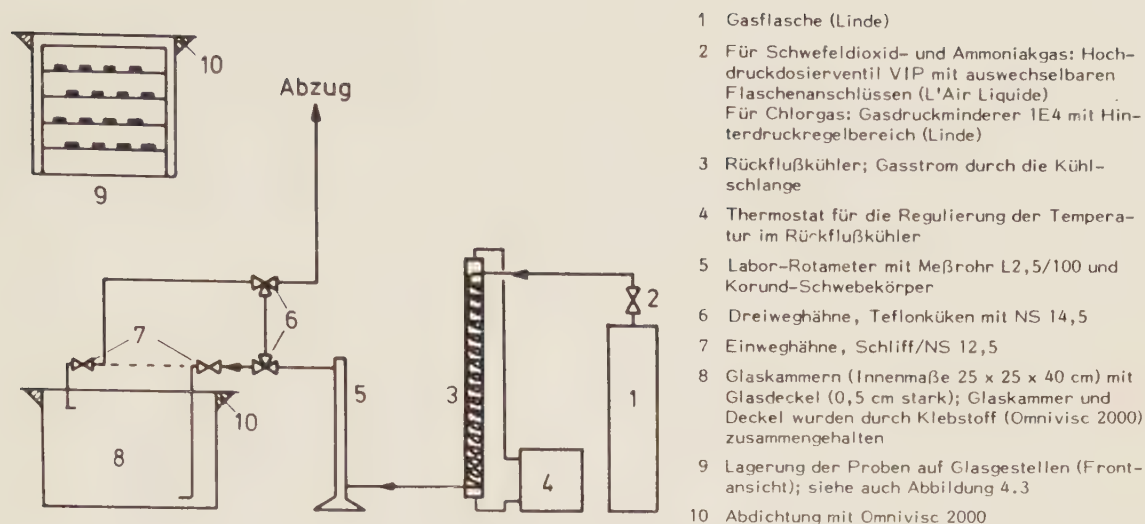


Abb. 4.2: Versuchsaufbau für die Füllung der Gaskammern

Die Temperaturkonstanz von $\pm 20^{\circ}\text{C}$ war für die exakte Durchflußmessung im Rotameter notwendig. Nach dem Rotameter gelangte das entsprechende Gas direkt in die Glaskammer. Die schweren Gase Schwefeldioxid und Chlor wurden durch das lange Einleitungsrohr zum Boden der Glaskammer eingeleitet und verdrängten dabei die darüberliegende Luftschicht aus der Glaskammer. Ammoniak, das leichter als Luft ist, wurde unter dem Glasdeckel der Kammer eingeleitet und verdrängte die Luft durch das lange Einleitungsrohr aus der Kammer. Die Kontrolle der Gas-Konzentration in den Kammern erfolgte mit naß-chemischen Methoden ($\rightarrow 6.$).

Während die Gase Ammoniak, Schwefeldioxid und Chlor in Gasflaschen erhältlich sind, mußte gasförmiger Formaldehyd selbst hergestellt werden. Zuerst wurde versucht, Paraformaldehyd im Exsikkator zu erhitzen. Dabei entstand zwar gasförmiger monomerer Formaldehyd, der jedoch unter 100°C an der Glaswand und auf den Holzproben sofort wieder polymerisierte. Die Behandlungstemperatur durfte nicht über 60°C liegen, um temperaturbedingte Veränderungen ausschließen zu können (Fengel 1966a).

Um eine geeignete Formaldehydatmosphäre zu erreichen, wurde eine 37 % Formaldehydlösung in einem Exsikkator auf 55°C erwärmt. Die Konzentration, die sich dabei über der Formaldehydlösung einstellt, beträgt $9,12 \times 10^{-3}$ mg/ml (Walker 1967), was einer Volumenkonzentration von ca. 1,2 % entspricht (Dichte von CH₂O bei 55°C : 0,75 mg/ml).

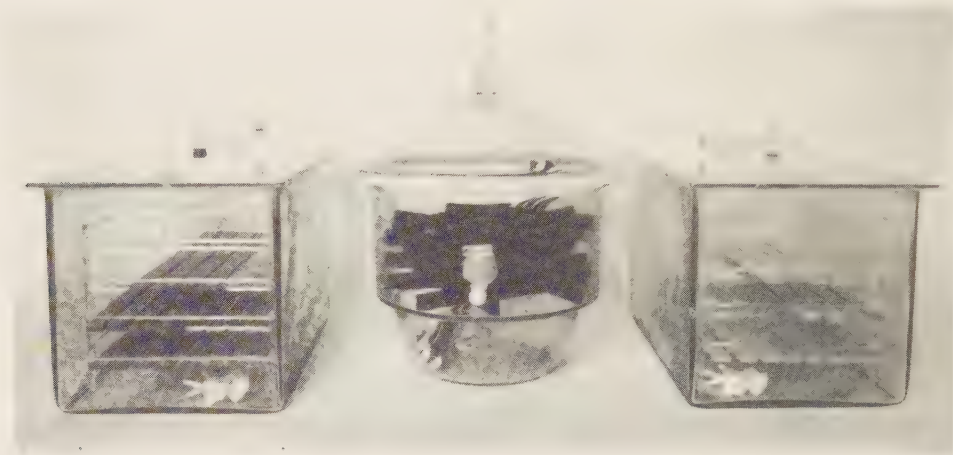


Abb. 4.3: Kammern mit Ammoniak, Chlor und Schwefeldioxid behandelten Proben
(von links nach rechts)

Die in Abbildung 4.2 und 4.3 dargestellten rechteckigen Kammern hielten einer Wassertemperatur von 45°C und darüber auf Dauer nicht stand, die Behandlungen wurden daher in Exsikkatoren (Ø 30 cm) durchgeführt (Abb. 4.3). Die jeweiligen Behandlungstemperaturen wurden durch Einstellen der Exsikkatoren in ein geeignetes thermostatisiertes Wasserbad erreicht.

4.3 Behandlung der Proben

Da tragende Holzkonstruktionen, insbesondere Brettschichträger, in Mitteleuropa fast ausschließlich aus Fichte (*Picea abies* Karst.) hergestellt werden, konnte man sich bei den Versuchen auf diese Holzart beschränken. Der Querschnitt der Proben (5 x 20 mm) wurde so gehalten, daß ein Durchdringen der Proben mit den entsprechenden Gasen gewährleistet war.

Unter Berücksichtigung der bei Fabrikationsprozessen freiwerdenden gasförmigen Stoffe wurden die für die Holzbehandlung einzusetzenden Chemikalien auf folgende Verbindungen beschränkt: Formaldehyd (organisch), Ammoniak (alkalisch), Schwefeldioxid (sauer) und Chlor (oxidierend).

Einerseits wurde versucht, die Größenordnung der Behandlungsparameter der Situation in der Praxis anzugleichen (Temperatur, Belastung, Feuchtigkeit), andererseits sollten extreme Situationen (Konzentration) simuliert werden, um bereits nach relativ kurzer Behandlungsdauer Veränderungen zu erkennen. Die Gaskonzentrationen lagen im Vergleich zur Praxis (TA-Luft; SO_2 -Grenzwert $0,8 \text{ mg/m}^3$) relativ hoch. Es ist jedoch anzunehmen, daß auf Dauer auch bei geringeren Konzentrationen Veränderungen auftreten, die denen dieser Untersuchung entsprechen.

Die Behandlungszeiträume wurden hauptsächlich von der maximal möglichen Probenanzahl und dem Forschungszeitraum bestimmt; so wurden nach 28, 84 und 336 Tagen Proben entnommen. Die Behandlung mit Formaldehyd bewirkte nach 28 Tagen sehr geringe Veränderungen, deshalb erfolgte nach 84 Tagen keine Probenentnahme.

Die Behandlungstemperaturen lagen bei 20, 40 und 55°C (Formaldehyd). – Die Holzfeuchtigkeitsgehalte (u) der Proben betrugen: 11 und ca. 25 % (Fasersättigung: u_{FS}) bei den Langzeitversuchen bzw. 0, 11 und 20 % bei den Sorptionsversuchen.

Um eine Belastungssituation zu simulieren, wurden die 32 cm langen Holzstäbe paarweise zusammengelegt und an beiden Enden in einem Abstand von 30 cm zusammengeschraubt. Zwischen die Holzstäbe wurde eine Teflonwalze ($\varnothing 8 \text{ mm}$) gespannt und so in der Mitte der Holzstäbe eine Belastung erreicht, die nach DIN 1052 etwa der Grenzbelastung für Bauholz (zul.) der Güteklasse II entspricht. Durch die Behandlung mit Chlor (im folgenden auch kurz "Cl₂-Proben" genannt, etc.) und auch in geringem Umfang mit Schwefeldioxid kam es zu starken Korrosionserscheinungen an den Schrauben und dadurch zu Reaktionen mit dem Holz im Bereich der Verschraubungen. Dies hatte zur Folge, daß die Schrauben ihre Funktion als festigendes Element verloren. Die Schrauben wurden deshalb durch zwei miteinander verschraubte Teflonstücke ersetzt. – Eine kontinuierliche Belastung wäre jedoch nur gewährleistet, wenn die paarweise zusammengeschraubten Holzstäbe in der Mitte aufgehängt und durch Anbringen eines Gewichtes belastet würden. Dies konnte jedoch wegen der unzureichenden Größe der Kammern nicht verwirklicht werden.

Bei den belasteten Proben wurden hauptsächlich die Druckzonen im REM untersucht. (Die Abbildungen 4.4 bis 4.6 wurden von Herrn Prof. Dr. D. Fengel aufgenommen.)

Auf Abbildung 4.4 ist die Druckzone einer mit Ammoniak behandelten Probe zu erkennen. Die dickwandigen, hochgequollenen Spätholzzellen sind stabiler als die dünnwandigen Frühholzzellen. Es werden nur die äußersten Zellreihen des Spätholzes (rechts) zusammengedrückt; im nachfolgenden Frühholz ist eine größere Zahl von Zellreihen ineinandergeschoben. Daran anschließend findet man wieder intakte Frühholzzellen.

Nach der Behandlung mit Schwefeldioxid (Abb. 4.5) werden hauptsächlich im Bereich der Mittellamelle und den angrenzenden Wandschichten (P + S1) Substanzverluste sichtbar. Da in diesen Wandschichten die Polyosen einen großen Anteil besitzen, kann ein (bevorzugter) Abbau der Polyosen angenommen werden ($\rightarrow$ 4.5.).

Die Chlorbehandlung verändert die Zellwandstruktur am stärksten (Abb. 4.6). Die Wände bekommen Risse und die Zellwandsubstanz wird spröder.

Beim Vergleich von belasteten sowie unbelasteten Proben aus der Cl_2 - und SO_2 -Behandlung einerseits und der NH_3 -Behandlung andererseits zeigt sich ein deutlicher Unterschied im Verhalten der Zellwände. Die Frühholz-Zellwände der Cl_2 - und SO_2 -Proben sind zerbrochen und gesplittert, während die Zellwände der NH_3 -Proben auf eine plastische Deformation schließen lassen.

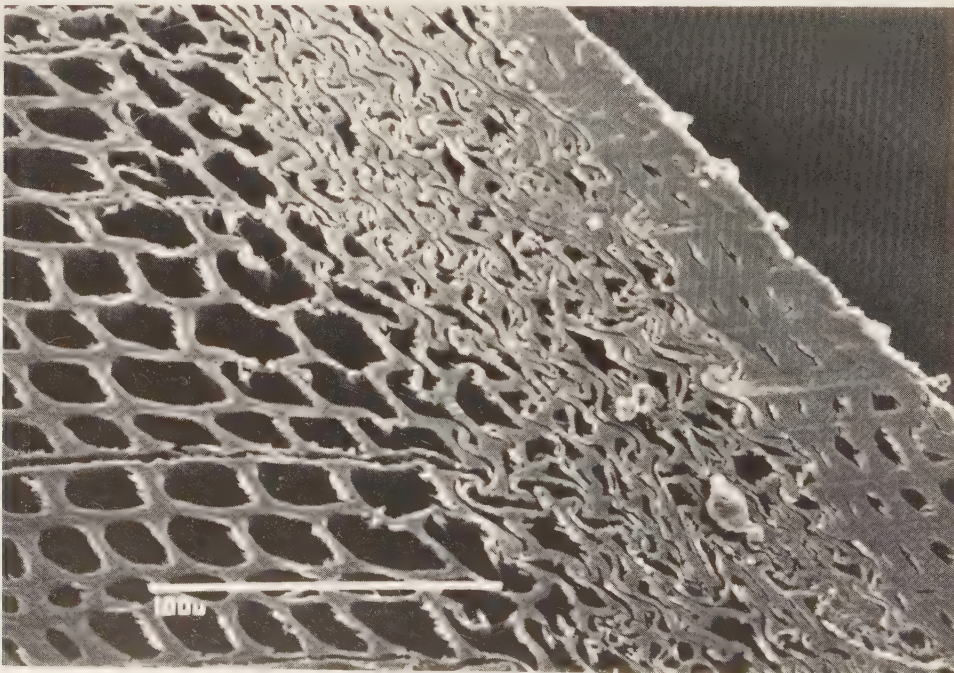


Abb. 4.4: Fichtenholz, NH_3 -behandelt, 40°C , 84 Tage, belastet, Druckseite

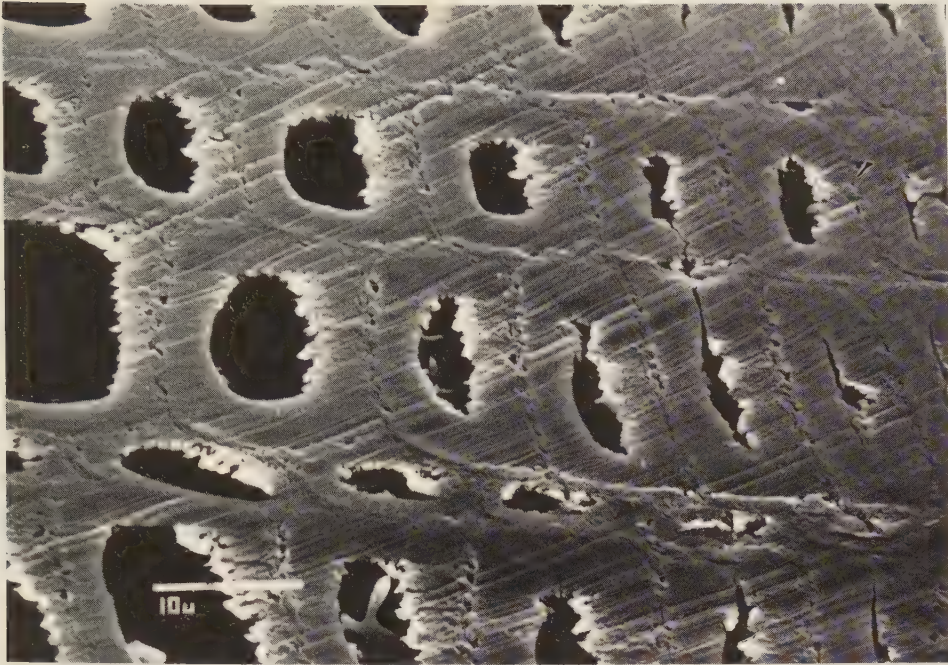


Abb. 4.5: Fichtenholz, SO_2 -behandelt, 20°C , 84 Tage; extrahiert mit Kaltwasser, Ethanol-Benzol und Alkali

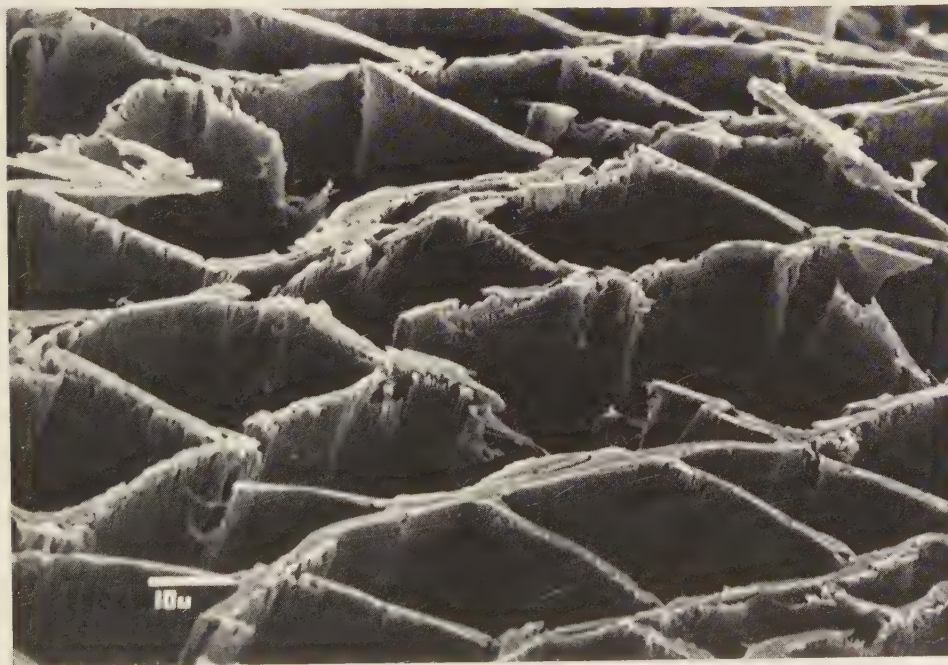


Abb. 4.6: Fichtenholz, Cl_2 -behandelt, 20°C , 84 Tage; extrahiert mit Kaltwasser, Ethanol-Benzol und Alkali

Die Versuchsparameter, die angestrebten Gaskonzentrationen während des Versuchs, die zugeströmten Gasmengen und die Konzentrationen der Gase in den Kammern am Versuchsende sind in Tab. 4.1 zusammengefaßt. Während im ersten Versuch geprüft wurde, bei welchen Konzentrationen erkennbare chemische Veränderungen auftreten, wurden in den Versuchen 2 und 3 die Parameter Zeit und Temperatur untersucht. Ein weiterer wichtiger Parameter, die Feuchtigkeit, war Gegenstand des vierten Versuches.

Der Unterschied zu den anderen Versuchen bestand darin, daß sich im Exsikkator ca. 1 Liter Wasser befand, um die Holzfeuchtigkeit (u_{FS}) der Proben zu erhalten. Die angestrebten, unterschiedlichen Gaskonzentrationen (Spalte 1; 10–30 %) bewirkten nur geringe Unterschiede in den Extraktanteilen (Versuch 1). Da die Gaskonzentrationen während der Behandlung stark absanken (z. B. Chlor) wurde in den Versuchen 2, 3 und 4 eine Konzentration von 30 Vol-% angestrebt. Durch die Erhöhung der Holzmenge von 560 cm^3 auf 1400 cm^3 im zweiten und dritten Versuch mußte beim Füllen der Kammern dementsprechend mehr Gas zugegeben werden; z. B. 60–80 l Ammoniak und 40–50 l Schwefeldioxid. Im Versuch 4 wurde ein großer Teil des zugeströmten Gases durch das Wasser (500 ml) am Boden der Exsikkatoren absorbiert. Dies wird bei der Behandlung mit Ammoniak besonders deutlich (60 l für 700 cm^3 Holz).

Betrachtet man die Konzentrationen der Gase am Versuchsende, so liegen sie bei Ammoniak und Schwefeldioxid meist über zwanzig Vol-%. Chlor hingegen wurde vom Holz sehr stark absorbiert, so daß bereits nach 28 Tagen die Gas-Konzentration unter zehn Prozent lag (Versuch 1) und am Ende des zweiten und dritten Versuchs mit den angewandten Analysemethoden (→ 6) kein Chlor in den Kammern gefunden werden konnte. Da bei den Cl_2 -Proben bereits nach 28 Tagen deutliche Veränderungen festgestellt werden konnten, wurde in den Versuchen 2, 3 und 4 darauf verzichtet, im Verhältnis mehr Chlor zuzugeben. Die hohe zugeströmte Chlorgasmenge (42 l) und die dadurch hervorgerufene hohe Chlor-Endkonzentration (7,8 Vol-%) im ersten Versuch wirkte sich auf die Analysenergebnisse aus (→ 4.4).

Es soll an dieser Stelle darauf hingewiesen werden, daß die verwendete Versuchsanordnung nur eine grobe Einstellung der Parameter, besonders der Konzentration, erlaubte. Für weitere Simulationsversuche wäre eine genauere und kontinuierliche

Tabelle 4.1: Zugeströmt Gasvolumen und die Gaskonzentrationen in den Kammern am Versuchsende

	NH ₃ 20°C			NH ₃ 40°C			SO ₂ 20°C			SO ₂ 40°C			Cl ₂ 20°C			Cl ₂ 40°C		
	Konz. Vol.-%	Vol. l	Konz. mg/ml	Konz. Vol.-%	Vol. l	Konz. mg/ml	Konz. Vol.-%	Vol. l	Konz. mg/ml	Konz. Vol.-%	Vol. l	Konz. mg/ml	Konz. Vol.-%	Vol. l	Konz. mg/ml	Konz. Vol.-%	Vol. l	
<u>Versuch 1:</u> Dauer: 28 Tage Holzfeuchte: u ca. 11 % Holz: 560 cm ³	10	13,5	0,07	9,9			14,0	0,40	15,0			23,8	0,03	1,0				
	15	16,3	0,10	14,1			16,8	0,56	21,0			25,2	0,04	1,4				
	20	19,8	0,12	16,9			19,5	0,56	21,0			32,2	0,12	4,1				
	30	33,6	0,24	33,8			25,2	0,80	30,0			42,0	0,23	7,8				
<u>Versuch 2:</u> Dauer: 84 Tage Holzfeuchte: u ca. 11 % Holz: 1400 cm ³	30	80,0	0,23	32,4	50,0	0,32	45,1	0,90	33,7			30,0	0,75	28,1	33,0	0	0	
<u>Versuch 3:</u> Dauer: 336 Tage Holzfeuchte: u ca. 11 % Holz: 700 cm ³	30	60,0	0,19	26,8	30,0	0,14	19,7	0,56	21,0			30,0	0,80	30,0	30,0	0	0	
<u>Versuch 4:</u> Dauer: 84 Tage Holzfeuchte: u ca. 25 % Holz: 300 cm ³	30	80,0	0,09	12,7				1,28	47,9			20,0	1,28	47,9	30,0	0	0	

Überwachung und Einstellung der Parameter empfehlenswert. Dies würde jedoch einen erheblichen Mehraufwand an Analysengeräten bedeuten, wie dies in einer Arbeit von Hedgepath et al. (1974) zum Ausdruck kommt.

Wie stark die verschiedenen Behandlungsarten zu einer Verfärbung der Holzproben führten, wird in den Abbildungen 4.3 und 4.7 sichtbar.

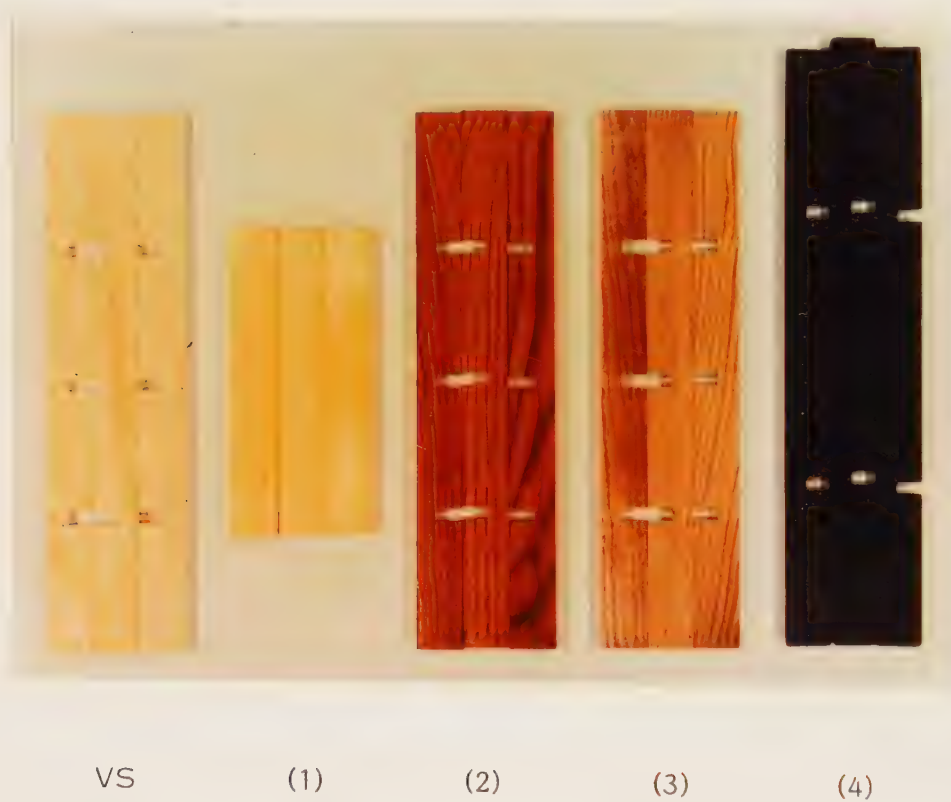


Abb. 4.7: Farbliche Veränderungen der behandelten Proben im Vergleich zu den unbehandelten Proben; Formaldehyd (1), Ammoniak (2), Schwefeldioxid (3) und Chlor (4)

Die mit Formaldehyd und Schwefeldioxid behandelten Proben zeigten eine leicht gelbliche bis gelbbraune Verfärbung, während die mit Ammoniak behandelten Proben bräunlich bis dunkelbraun waren. Die stärkste Verfärbung erfuhren die mit Chlor

behandelten Proben, die eine Farbe von hellbraun bis schwarz erreichten, wobei sich mit zunehmender Behandlungsdauer der anfänglich hellere äußere Teil ebenfalls schwarz verfärbte.

4.4 Extrakte

4.4.1 Allgemeines

Durch die Extraktion mit Wasser, Ethanol-Benzol und Alkali werden dem Lösungsmittel entsprechend bestimmte Bestandteile des Holzes herausgelöst (→ 2.3.). Neben den Extraktstoffen sollten die abgebauten Holzbestandteile möglichst vollständig erfaßt werden. Die quantitativen und qualitativen Analysen der Extrakte sollten Hinweise über die Wirkung der verschiedenen Behandlungsparameter geben.

Die in Tabelle 4.2 aufgeführten und in Abbildung 4.8 dargestellten quantitativen Ergebnisse der Extrakte sind Mittelwerte aus Doppelbestimmungen und beziehen sich auf die entsprechende Einwaage (a*) bzw. nichtextrahiertes Holz (H) (b*).

4.4.2 Kaltwasser-Extraktion

Für die VS-Proben wurde ein Extraktanteil von 1,2 % ermittelt, der etwa den in der Literatur angegebenen Werten entspricht (Fengel und Grosser 1975). Durch die Behandlung mit den oben aufgeführten Gasen werden im Vergleich zu den VS-Proben zunehmend mehr Anteile wasserlöslich. Man erkennt einen Anstieg der Extraktanteile, angefangen beim Formaldehyd (2,7 %), über Ammoniak (2 - 4 %) und Schwefeldioxid (5 - 13 %) bis hin zum Chlor (18. %). Die erhöhte Temperatur wie auch die zunehmende Behandlungsdauer bewirkten, außer bei den Proben Cl_2 40°C, einen Anstieg des Extrakt-Anteils. Die IR-Spektren zeigen, daß neben Polysaccharidbestandteilen auch Abbauprodukte des Lignins bei der Kaltwasser-Extraktion ausgelöst werden (→ 4.4.7).

Die Extraktlösungen der VS-Proben und der SO_2 -Proben waren wasserklar, die getrockneten Substanzen gelblich bis weiß.

Tabelle A.2: Extraktanteile aus der Kaltwasser-, Ethanol-Benzol- und Alkali-Extraktion

Art der Behandlung	VS	CH ₂ O 55°C			NH ₃ 20°C			NH ₃ 40°C			SO ₂ 20°C			SO ₂ 40°C			Cl ₂ 20°C			Cl ₂ 40°C		
		28	336		28	84	336	28	84	336	28	84	336	28	84	336	28	84	336	28	84	336
Behandlungsdauer in Tagen	0																					
Kaltwasser- f. Extrakt (KW)	1,2	2,4	2,7		1,8	2,1	4,1				5,4	5,9	8,6	12,8	13,6		18,2	14,4	14,0	10,9	8,7	
Holz nach der Kaltwasser- f. Extraktion (HKW)	98,8	97,6	97,3		98,3	97,9	95,8				94,6	94,1	91,4	87,2	96,4		81,8	85,6	86,0	89,1	91,3	
a* (%)	1,2	0,9	1,0		0,7	0,7	0,8				1,7	2,0	1,9	4,0	3,8		21,0	12,3	29,9	12,6	24,2	
b* (%)	1,2	0,9	1,0		0,7	0,7	0,8				1,6	1,9	1,7	3,5	3,3		17,2	10,5	25,7	11,2	26,7	
Holz nach der Kaltwasser- und f. Ethanol-Benzol- f. Extraktion (HfB)	97,6	96,7	96,3		97,5	97,2	95,0				93,0	92,2	89,7	83,7	83,1		64,6	75,1	60,3	77,9	64,6	
a* (%)	0,8	0,7	2,0		0,7	1,4	1,1				4,4	4,1	4,9	7,5	6,2		14,2	11,1	14,5	6,8	18,0	
b* (%)	0,8	0,7	1,9		0,7	1,4	1,0				4,1	3,8	4,4	6,3	5,2		9,2	8,3	8,7	5,3	11,6	
Holz nach der Kaltwasser- f. Ethanol-Benzol- und Alkali-Extraktion (HfA)	96,8	96,0	94,4		96,8	95,8	94,0				88,9	88,4	85,3	77,4	77,9		55,4	66,8	51,6	72,6	53,0	
Summe aller f. Extrakte (b*) (KW + f. B + A)	3,2	4,0	5,6		3,2	4,2	6,0				11,1	11,6	14,7	22,6	22,1		44,6	33,2	48,4	27,4	47,0	

Rechenbeispiel Cl₂ 20°C 84T: HKW 85,6
EB -10,5 (12,3 x 0,856)
HEB 75,1
A - 8,8 (11,1 x 0,751)
HA 66,8

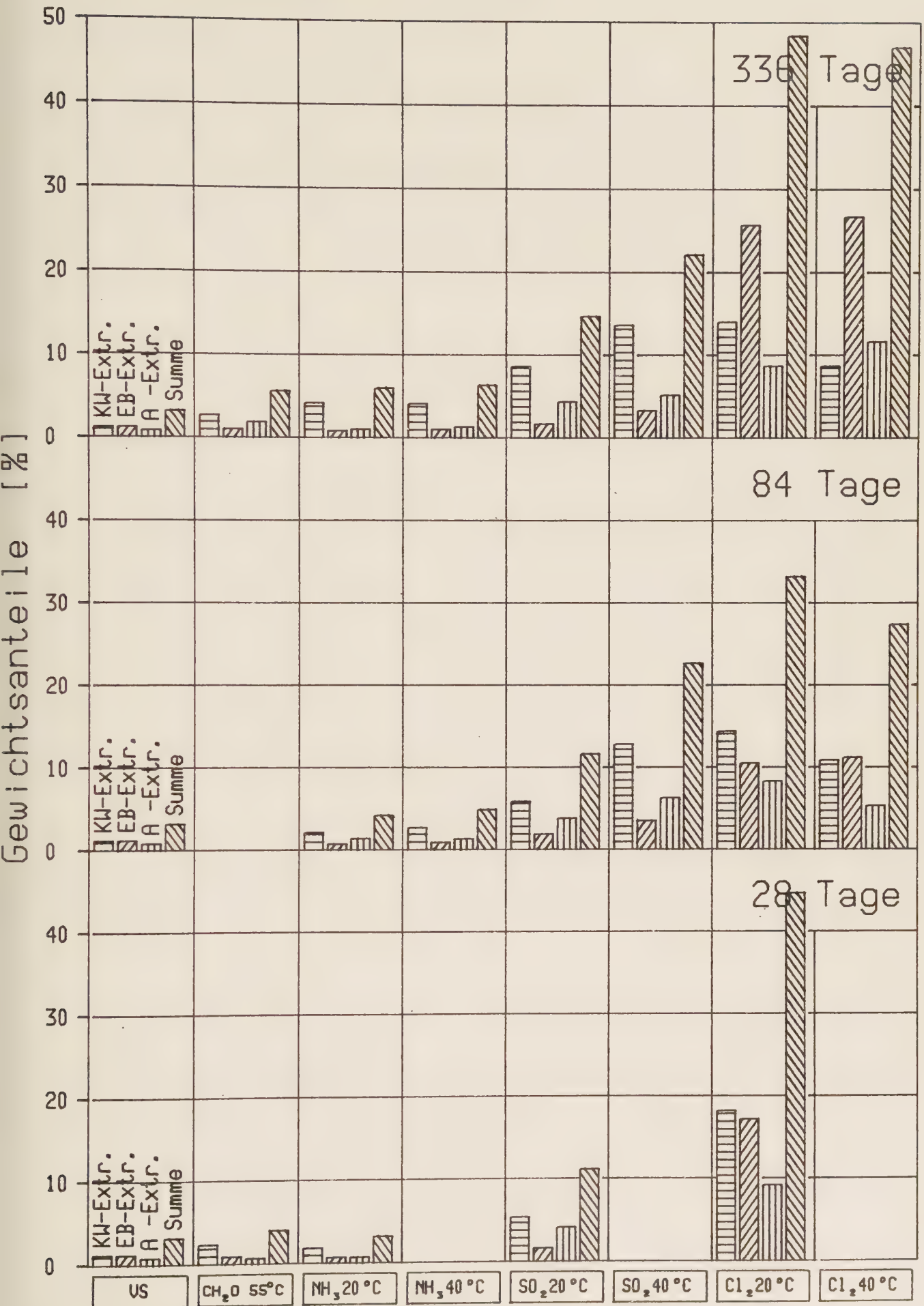


Abb. 4.8: Extraktanteile aus der Kaltwasser-, Ethanol-Benzol- und Alkali-Extraktion (siehe Tabelle 4.2)

Bei den NH_3 - und Cl_2 -Proben zeigten die Extraktlösungen eine gelbbraune bzw. gelbgrüne Farbe. Die getrockneten Extrakte waren braun bzw. schwarz und lösten sich nur sehr unvollständig in Wasser. Außerdem bildeten sich im Extrakt der Ammoniak-Proben Kristalle, die, dem IR-Spektrum nach zu urteilen, aus Ammoniumformiat bestanden.

4.4.3 Ethanol-Benzol-Extraktion

Im Ethanol-Benzol-Extrakt wurden neben den eigentlichen Extraktstoffen hauptsächlich Abbauprodukte des Lignins erwartet. Der Ethanol-Benzol-Extrakt der VS-Proben liegt mit 1,2 % genauso hoch wie der Kaltwasser-Extrakt. Nach der Behandlung mit Formaldehyd bzw. Ammoniak werden im Vergleich zu den VS-Proben weniger Anteile ethanol-benzollöslich. Mit zunehmender Behandlungsdauer und -temperatur zeigt sich auch bei den CH_2O - und NH_3 -Proben ein leichter Anstieg der Extraktanteile (Tab. 4.2). Nach der Behandlung mit Schwefeldioxid steigen die Ethanol-Benzol-Extrakte auf 1,6 – 3,5 % an. Die ethanol-benzollöslichen Anteile der Chlor-Proben liegen um den Faktor 10–20 über dem Ethanol-Benzol-Extrakt der VS-Proben.

Während bei den mit Schwefeldioxid behandelten Proben die Temperaturerhöhung zu einem Anstieg der ethanol-benzollöslichen Anteile führte, bewirkte dies bei den Chlor-Proben die zunehmende Behandlungsdauer.

Die Farbe der Extraktlösungen reichte von hellbraun bei den CH_2O -, NH_3 - und SO_2 -Proben bis dunkelbraun bei den Cl_2 -Proben.

4.4.4 Alkali-Extraktion

Da in der vorliegenden Arbeit in erster Linie geschädigte, abgebaute Anteile der Holzkomponenten erfaßt werden sollten, wurde die Extraktion in Anlehnung an die Tappi Vorschrift T 212 os-76 mit einer 1 % NaOH-Lösung durchgeführt (→ 6).

Der alkalilösliche Anteil der Proben CH_2O 55°C 28 T und NH_3 20°C 28 T (0,7 %) stimmt mit dem der VS-Proben (0,8 %) in etwa überein (Tab. 4.2).

Mit zunehmender Behandlungsdauer steigen die Anteile bei den CH_2O - und NH_3 -Proben auf 1,3 bzw. 1,9 %. Bedeutend mehr Anteile werden nach der Behandlung mit Schwefeldioxid löslich (max. 6,8 %), wobei der Einfluß der Temperaturerhöhung zu erkennen ist. Wie bei der Kaltwasser- und Ethanol-Benzol-Extraktion werden auch bei der Alkali-Extraktion die größten Anteile nach der Behandlung mit Chlor löslich (Abb. 4.8).

Die Farben der trockenen Alkali-Extrakte reichten von weiß bei den VS- und SO_2 -Proben bis hin zu braun und dunkelbraun bei den CH_2O -, NH_3 - und Cl_2 -Proben.

4.4.5 pH-Werte

Die pH-Werte wurden in den filtrierten Kaltwasser-Extraktlösungen gemessen. Vor der Kaltwasserextraktion wurde der pH-Wert des dafür verwendeten Wassers kontrolliert.

Tabelle 4.3: pH-Werte der filtrierten Kaltwasser-Extraktlösungen

Art der Behandlung	VS	CH_2O 55°C		NH_3 20°C			NH_3 40°C		SCl_2 20°C			SCl_2 40°C		Cl_2 20°C			Cl_2 40°C	
Behandlungsdauer in Tagen		28	336	28	84	336	84	336	28	84	336	84	336	28	84	336	84	336
pH-Werte der Kaltwasser-Extrakte	5,3	4,2	4,6	6,7	7,2	7,1	7,2	7,5	3,3	3,2	3,1	3,1	2,9	2,3	2,3	2,3	2,4	2,4

Der in der Literatur für Fichte (*Picea excelsa*) angegebene pH-Wert von 5,3 (Sandermann und Rothkamm 1959) konnte auch im Kaltwasser-Extrakt der unbehandelten Proben gemessen werden (Tab. 4.3). Durch die Behandlung mit Formaldehyd sinkt der pH-Wert auf 4,6 bzw. 4,2 ab, was hauptsächlich auf die in der Formaldehydlösung vorhandene Ameisensäure zurückgeführt werden kann. Die schwach basischen Eigenschaften von ammoniakalischen Lösungen führten dazu, daß der pH-Wert der Ammoniak-Proben mit zunehmender Behandlungsdauer und höherer Temperatur von 6,7 auf 7,5 anstieg (Tab. 4.3).

Die Behandlung mit Schwefeldioxid und Chlor führte zum Abfall des pH-Wertes auf 3,3 – 2,9 bzw. 2,3, was in etwa dem pH-Bereich beim Bisulfit-Aufschlußverfahren entspricht.

4.4.6 Elementaranalysen

Die Elementaranalysen (N, S, Cl) der behandelten Holzproben und der Extrakte sollten Hinweise über die Bindungsstärke der einzelnen Gase zum Holz ergeben. Die Ergebnisse sind in Tabelle 4.4 zusammengefaßt. Die gemessenen Anteile wurden mit Hilfe der Extraktanteile (Tab. 4.2) auf atro Holz umgerechnet (Tab. 4.4) und in Abbildung 4.9 graphisch dargestellt. Die auf atro Holz bezogenen Differenzen geben die Verluste an Stickstoff, Schwefel und Chlor an, die bei der Extraktion der Holzsubstanzen entstehen (Tab. 4.4). Obwohl angenommen werden kann, daß Ammoniak, Schwefeldioxid und Chlor nur teilweise als Gas gebunden werden ($\rightarrow$ 3.), wurden die Stickstoff-, Schwefel- und Chlor-Anteile auf Ammoniak, Schwefeldioxid und Chlor umgerechnet (Mol-%), um diese Werte mit den Sorptionswerten der einzelnen Gase (Tab. 4.15) vergleichen zu können.

Während Stickstoff und Schwefel etwa gleich stark absorbiert werden (0,5 – 1,5 %), liegt der gebundene Anteil bei Chlor um den Faktor 10 höher (Abb. 4.9). Der Einfluß der Behandlungsdauer und -temperatur kann besonders bei den NH_3 - und SO_2 -Proben beobachtet werden (Abb. 4.9), d. h. mit zunehmender Dauer und Temperatur steigen die gebundenen Anteile an Stickstoff, Schwefel und Chlor. Sehr hoch liegt der Chlor-Anteil bei den Proben Cl_2 20°C 28 T (Abb. 4.9). Die Endkonzentration ($\rightarrow$ 4.3) lag bei diesen Proben relativ hoch; dadurch können die hohen Extraktanteile (Tab. 4.2) und auch die hohen Chlor-Anteile erklärt werden (Tab. 4.4).

Durch die verschiedenen Extraktionsstufen werden unterschiedliche Anteile an Stickstoff, Schwefel und Chlor mit den Holzbestandteilen ausgelöst. So gehen durch die Kaltwasser-Extraktion über 50 % des gebundenen Stickstoffs, ca. 40 % des Schwefels und 30 % des Chlors in Lösung (Tab. 4.4; $\bar{x}$). Durch die Ethanol-Benzol-Extraktion werden insbesondere gebundene Chlor-Anteile (ca. 39 %) und relativ wenig Stickstoff- (5,4 %) bzw. Schwefel-Anteile (7,0 %) extrahiert.

Tabelle 4.4: Elementaranalysen der Holzsubstanzen und Extrakte

Art der Behandlung	Stickstoff (N)						Schwefel (S)						Chlor (Cl)					
	NH ₃ 20°C			NH ₃ 40°C			SO ₂ 20°C			SO ₂ 40°C			Cl ₂ 20°C			Cl ₂ 40°C		
	28	84	336	84	336	$\bar{x}$	28	84	336	28	84	336	28	84	336	28	84	336
Behandlungsdauer in Tagen																		
Bestimmte Anteile im Holz bzw. in den Rückständen Gew-%	H	0,74	0,91	1,30	1,32	1,53				0,56	0,69	1,16	1,16	1,16	1,57	13,35	8,22	18,74
	HKW	0,35	0,41	0,53	0,42	0,89				0,33	0,45	0,74	0,82	1,16		11,41	5,82	16,14
	HEB	0,26	0,36	0,62	0,33	0,84				0,31	0,41	0,73	0,71	1,13		6,03	3,05	9,27
	HA	0,27	0,31	0,49	0,39	0,79				0,22	0,27	0,48	0,55	0,82		2,51	1,59	5,52
Auf altes Holz (Ausgangssubstanz) berechnete Anteile Gew-%	H	0,74	0,91	1,30	1,32	1,53				0,56	0,69	1,16	1,16	1,16	1,57	13,35	8,22	18,74
	HKW	0,34	0,40	0,51	0,41	0,85				0,31	0,42	0,68	0,72	1,00		9,33	4,98	13,88
	HEB	0,25	0,35	0,59	0,32	0,80				0,29	0,38	0,65	0,59	0,94		3,90	2,29	5,59
	HA	0,26	0,30	0,46	0,37	0,74				0,20	0,24	0,41	0,43	0,64		1,39	1,06	2,85
Differenzen (Verluste) der auf altes Holz berechneten Anteile, bez. auf Holz %	H - HKW	54,1	56,0	60,8	68,9	44,4	56,8	44,6	39,1	41,4	37,9	36,3	39,9	30,1	39,4	25,9	33,7	23,3
	HKW - HEB	12,2	5,5	-	6,8	3,3	7,0	3,6	5,8	2,6	11,2	3,8	5,4	40,7	32,7	44,2	33,1	43,0
	HEB - HA	-	5,5	10,0	-	3,9	6,5	16,1	20,3	20,7	13,8	19,1	18,0	18,8	15,0	14,6	19,4	18,0
	HA	35,1	33,0	35,4	28,0	48,4	36,0	35,7	34,8	35,3	37,1	40,8	36,7	10,4	12,9	15,2	13,8	15,7
I _{ex} , S- und Cl-Anteile im Holz umgerechnet auf NH ₃ , SO ₂ und Cl ₂ (s.u.) Mol-% x 10 ⁻¹		0,53	0,65	0,93	0,94	1,09										3,77	2,32	5,29
Bestimmte Anteile in den Extrakten Gew-%	KW	7,39	6,81	9,73	4,81	11,11										9,94	8,62	12,19
	EB			2,72	3,18	2,13										31,10	21,77	30,36
	A	4,01	3,94	3,72	3,25	3,51										21,53	6,38	23,95
Auf altes Holz (Ausgangssubstanz) berechnete Anteile Gew-%	KW	0,13	0,14	0,41	0,13	0,46	0,25									1,81	1,24	1,71
	EB			0,02	0,03	0,02	0,02									5,35	2,29	7,80
	A	0,03	0,06	0,04	0,04	0,05	0,04									1,98	0,53	2,08

Berechnungsbeispiel NH₃ 20°C 28T: $\frac{0,74}{\text{Molekülmasse von Stickstoff (14)}} = 0,53 \text{ Mol-\%} \times 10^{-1}$

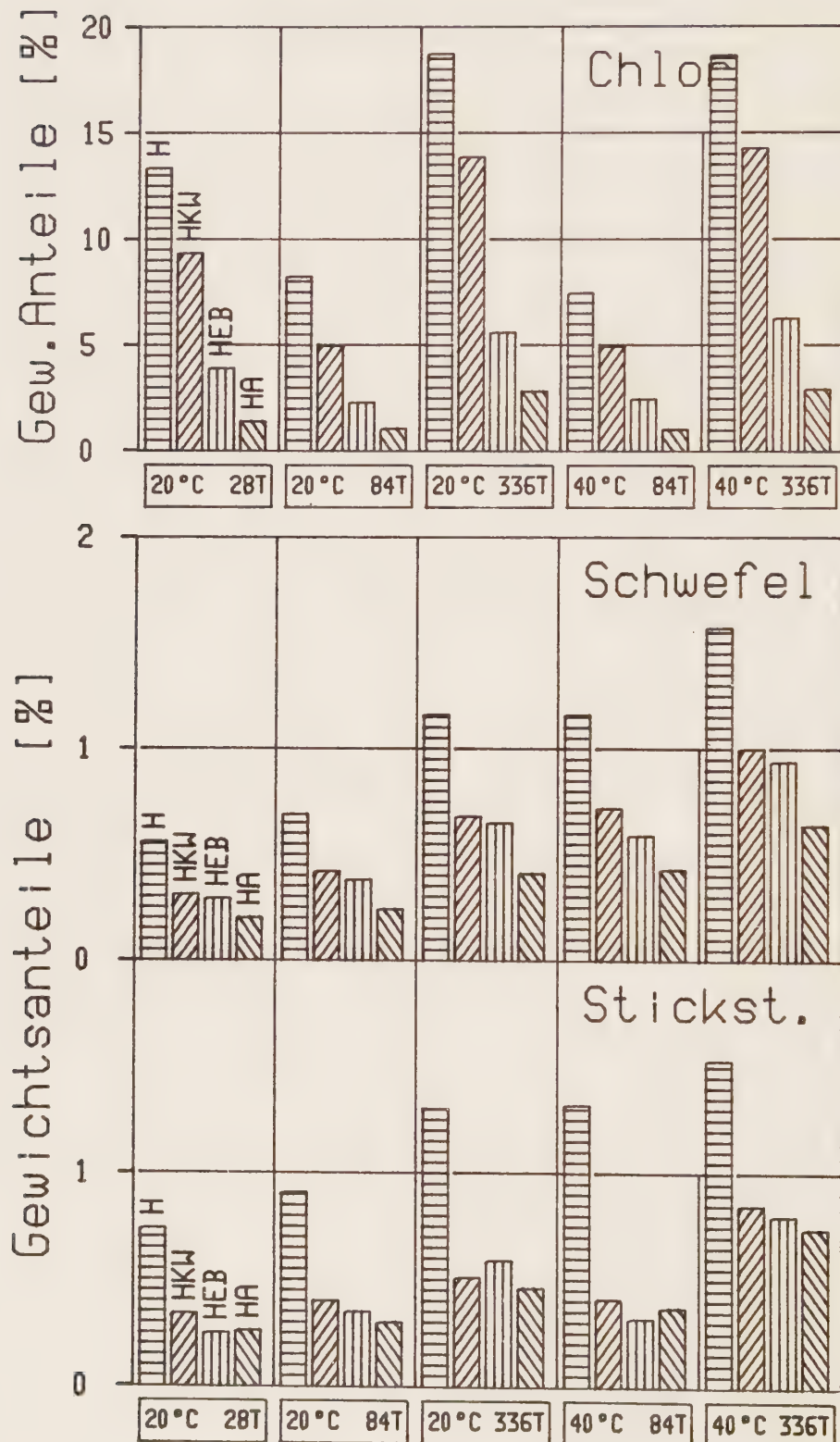


Abb. 4.9: Elementaranalysen (N, S, Cl) der Holzsubstanzen
(siehe Tabelle 4.4)

Durch die Alkali-Extraktion lassen sich nochmals 18 % Schwefel und Chlor sowie 6,5 % Stickstoff aus dem Holz entfernen. Nach den drei Extraktionen verbleiben etwa 36 % des ursprünglich gebundenen Stickstoffs und Schwefels bzw. nur 14 % Chlor im Holz (Tab. 4.4).

In den Extrakten konnte nur Stickstoff bzw. Chlor bestimmt werden (Tab. 4.4), da für die angewendete Schwefelbestimmung die vorhandenen Extraktmengen nicht ausreichten. Die aus den Differenzen (Tab. 4.4) zu erwartenden Stickstoff-Anteile (z. B. 20°C 28 T: H-HKW = 0,40 %) konnten in den Extrakten (KW: 0,13 %) nur teilweise gefunden werden. Sehr gut stimmten die Chlor-Anteile der Ethanol-Benzol-Extrakte mit den Differenzen HKW-HEB überein. Die Elementaranalysen der Extrakte bestätigten die oben beschriebenen Tendenzen: während der gebundene Stickstoff hauptsächlich bei der Kaltwasser-Extraktion extrahiert wird, wird Chlor hauptsächlich bei der Ethanol-Benzol-Extraktion ausgelöst.

4.4.7 Infrarot-Spektroskopie

Die Tatsache, daß viele funktionelle Gruppen durch ihre charakteristischen Schwingungsfrequenzen identifiziert werden können, macht die Infrarot-Spektroskopie zu einer einfachen und häufig zuverlässigen Möglichkeit, eine Substanz ihrer Verbindungsklasse zuzuordnen. Die Kaltwasser-, Ethanol-Benzol- und Alkali-Extrakte setzen sich aus einer Vielzahl von Verbindungen und Abbauprodukten zusammen; die Identifizierung einzelner Substanzen ist deshalb nicht möglich. Es können jedoch definierte Banden in den IR-Spektren der behandelten Proben untereinander und mit den IR-Spektren der VS-Proben verglichen werden.

Die Bandenzuordnung der unten beschriebenen Absorptionsbanden wurde von Hergert (1971) tabellarisch zusammengestellt. Charakteristisch für Lignin sind die Absorptionsbanden bei 1605 und 1510 cm^{-1} , zwischen $1470 - 1450\text{ cm}^{-1}$ und um 1425 cm^{-1} . Breite und intensive Absorptionsbanden im Bereich um 1100 bis 1000 cm^{-1} geben einen Hinweis auf die Gegenwart größerer Mengen von Zuckern oder Polysacchariden; andererseits kann deren Abwesenheit schnell erkannt werden, wenn die OH-Banden oberhalb 3000 cm^{-1} fehlen (Feckl 1981).

Tabelle 4.5: Charakteristische Banden für organische Verbindungen

Position in cm^{-1}	Herkunft der Bande
3425 – 3400 Δ	C-H-Valenzschwingungen
2920 Δ	C-H-Valenzschwingungen in Methyl- und Methylengruppen
1715 Δ	C=O-Valenzschwingungen nicht in Konjugation zum aromatischen Ring
1675 – 1660 Δ	C=O-Valenzschwingungen in Konjugation zum aromatischen Ring
1605 Δ	Valenzschwingungen des aromatischen Rings
1515 – 1510 Δ	Valenzschwingungen des aromatischen Rings
1470 – 1450 Δ	C-H-Deformationsschwingungen, möglicherweise auch Valenzschwingungen des aromatischen Rings, meist ein Dublett
1425 Δ	Kombinationsschwingungen von Carboxylgruppen
1270 Δ	Guaiacylringbreathing mit C=O-Streckschwingungen
1100 – 1000 Δ	C-O-Einfachbindung (bei hoher Intensität Hinweis auf Polysaccharide)

Die sehr intensiven Absorptionsbanden der C=O-Doppelbindungen erscheinen unterhalb 1700 cm^{-1} , wenn die C=O-Doppelbindungen in Konjugation mit einem aromatischen System stehen. Im Bereich 1715 cm^{-1} erscheinen C=O-Doppelbindungen, die nicht in Konjugation zum aromatischen Ring stehen. Die beschriebenen Banden wurden in der Tabelle 4.5 und in den Spektren (Abb. 4.10 – 4.15) mit farbigen Symbolen gekennzeichnet. Veränderungen der Intensität der Absorptionsbanden werden, wenn nicht anders erwähnt, immer im Vergleich zum IR-Spektrum der VS-Proben gesehen.

4.4.7.1 Kaltwasser-Extrakte

Im IR-Spektrum der VS-Proben erkennt man ausgeprägte Absorptionsbanden der C=O-Doppelbindungen, Valenzschwingungen des aromatischen Rings und intensive

Absorptionsbanden im Bereich um 1100 bis 1000 cm^{-1} .

Durch die Behandlung mit Formaldehyd steigt die Intensität der Absorptionsbanden bei 1715 cm^{-1} und 1280 cm^{-1} ; insbesondere nach einer Behandlungsdauer von 336 Tagen (Abb. 4.11). Die Intensitätszunahme könnte durch die Auslösung von Acetaldehyd entstanden sein. Formaldehyd besitzt im Vergleich zu Acetaldehyd im Bereich von 1715 cm^{-1} eine sehr breite Absorptionsbande. Die Abnahme der O-H-Valenzschwingungen ($3425 - 3400\text{ cm}^{-1}$), die Zunahme der Intensität der Absorptionsbande bei 2910 cm^{-1} und die bessere Auflösung der Banden im Bereich $1100 - 1000\text{ cm}^{-1}$ deuten auf eine Vernetzung der ausgelösten Polysaccharide mit Formaldehyd hin. Anhand der Abnahme der nicht in Konjugation zum aromatischen Ring stehenden C=O-Valenzschwingungen und der aromatischen Valenzschwingungen kann man erkennen, daß weniger aromatische Bestandteile ausgelöst werden.

In den IR-Spektren der Ammoniak-Proben erscheint die Absorptionsbande der C=O-Valenzschwingungen (1715 cm^{-1}) nur noch als Schulter; die Intensität der Bande 1605 cm^{-1} nimmt zu und die Absorptionsbande 1425 cm^{-1} (Kombinationsschwingungen von Carboxylgruppen) wird nicht mehr aufgelöst. Nach einer Behandlungsdauer von 336 Tagen werden die Absorptionsbanden im IR-Spektrum der NH_3 -Proben kaum noch aufgelöst, die Intensität der OH-Valenzschwingungen (3400 cm^{-1}) und der Absorptionsbanden im Bereich $1100 - 1000\text{ cm}^{-1}$ geht zurück. Im getrockneten Kaltwasser-Extrakt kam es zur Bildung von nadeligen Kristallen. Das IR-Spektrum dieser Kristalle war dem von Ammoniumformiat sehr ähnlich. Die in den IR-Spektren der NH_3 -Proben aufgetretenen Veränderungen könnten zum einen durch ausgelöste Carboxylate ($1730 - 1280\text{ cm}^{-1}$) oder Amide (z.B. Acetamide), zum anderen mit der Abnahme von Polysacchariden im Kaltwasser-Extrakt erklärt werden.

Im Spektrum der Schwefeldioxid-Proben können keine wesentlichen Veränderungen beobachtet werden. Die Intensität der Valenzschwingungen des aromatischen Rings geht etwas zurück.

Die Behandlung mit Chlor führt in den IR-Spektren der Extrakte (Abb. 4.10 und 4.11) zu einer Verbreiterung der Absorptionsbanden im Bereich $1500 - 1800\text{ cm}^{-1}$, was darauf hindeutet, daß die Heterogenität des Kaltwasser-Extraktes zugenommen hat.

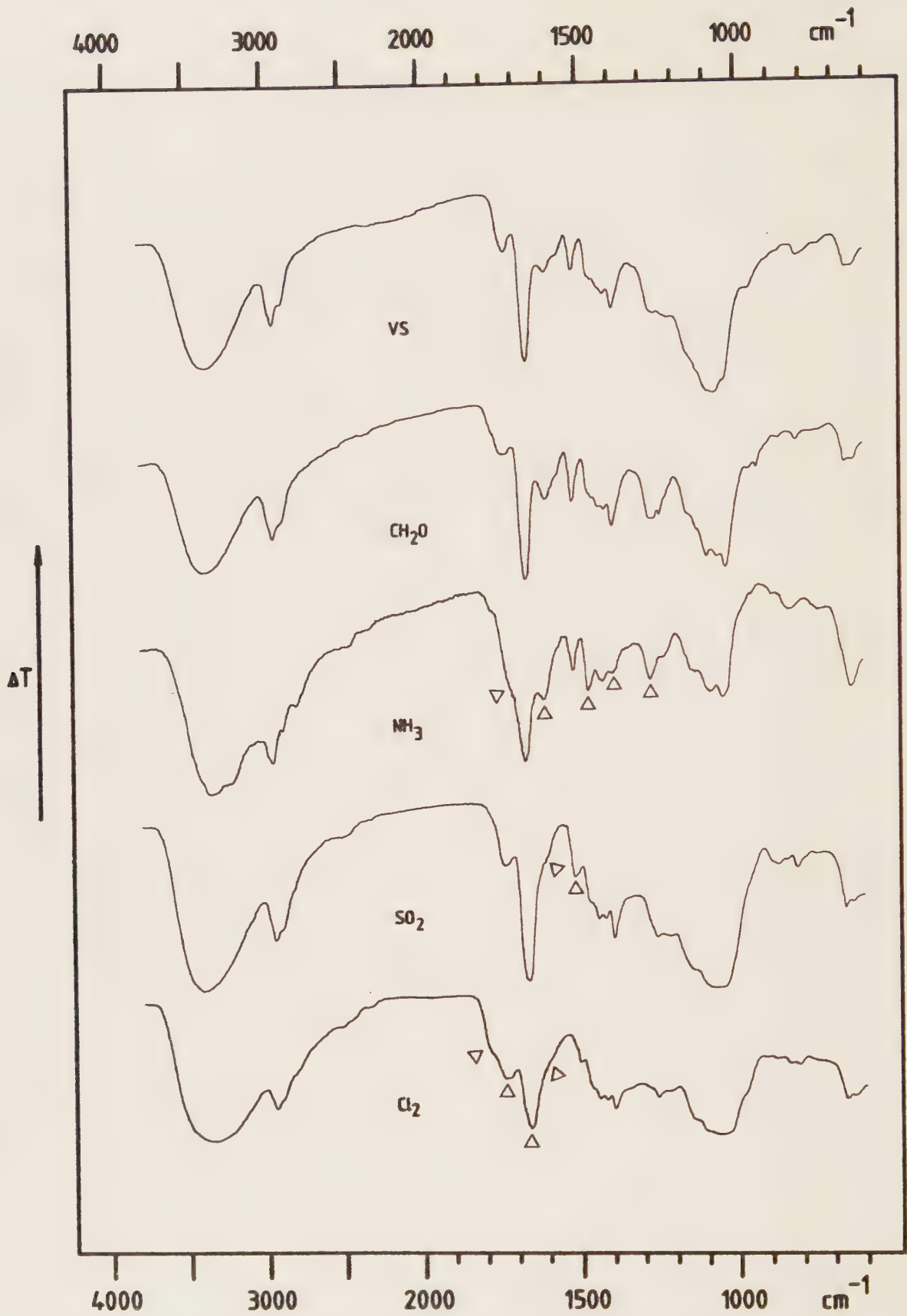


Abb. 4.10: IR-Spektren der Kaltwasser-Extrakte;
Behandlungsdauer 28 Tage

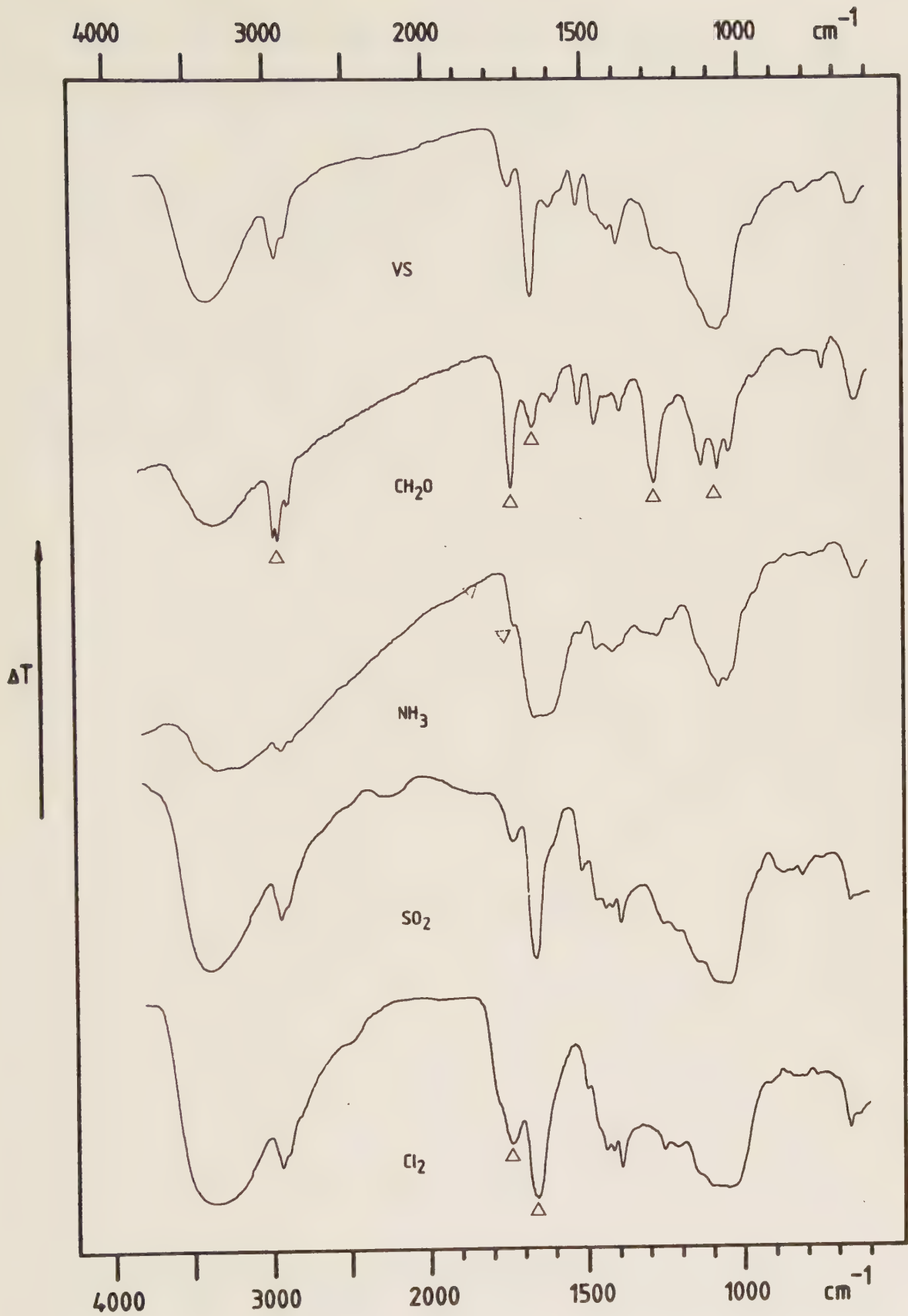


Abb. 4.11: IR-Spektren der Kaltwasser-Extrakte;
Behandlungsdauer 336 Tage

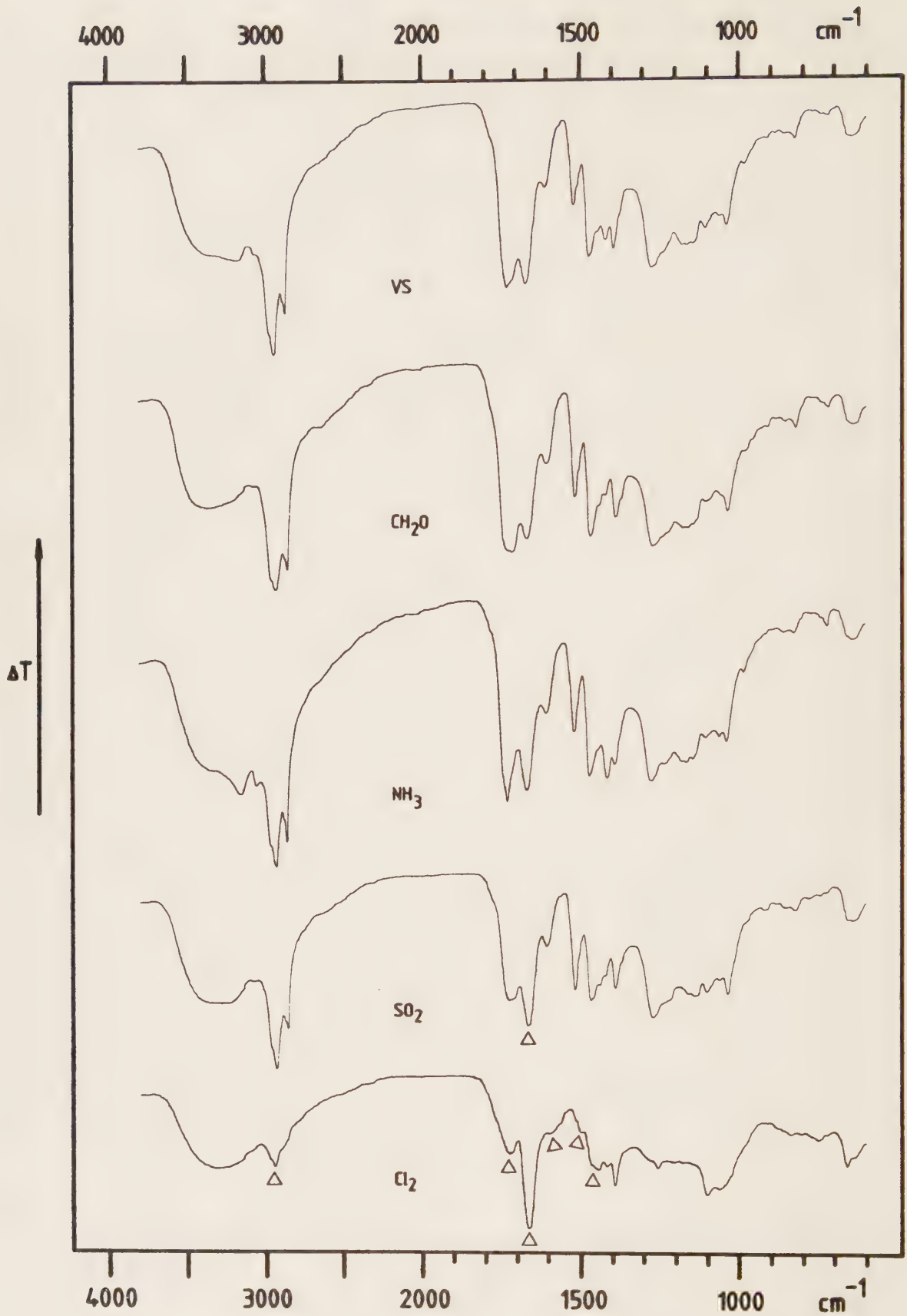


Abb. 4.12: IR-Spektren der Ethanol-Benzol-Extrakte;
Behandlungsdauer 28 Tage

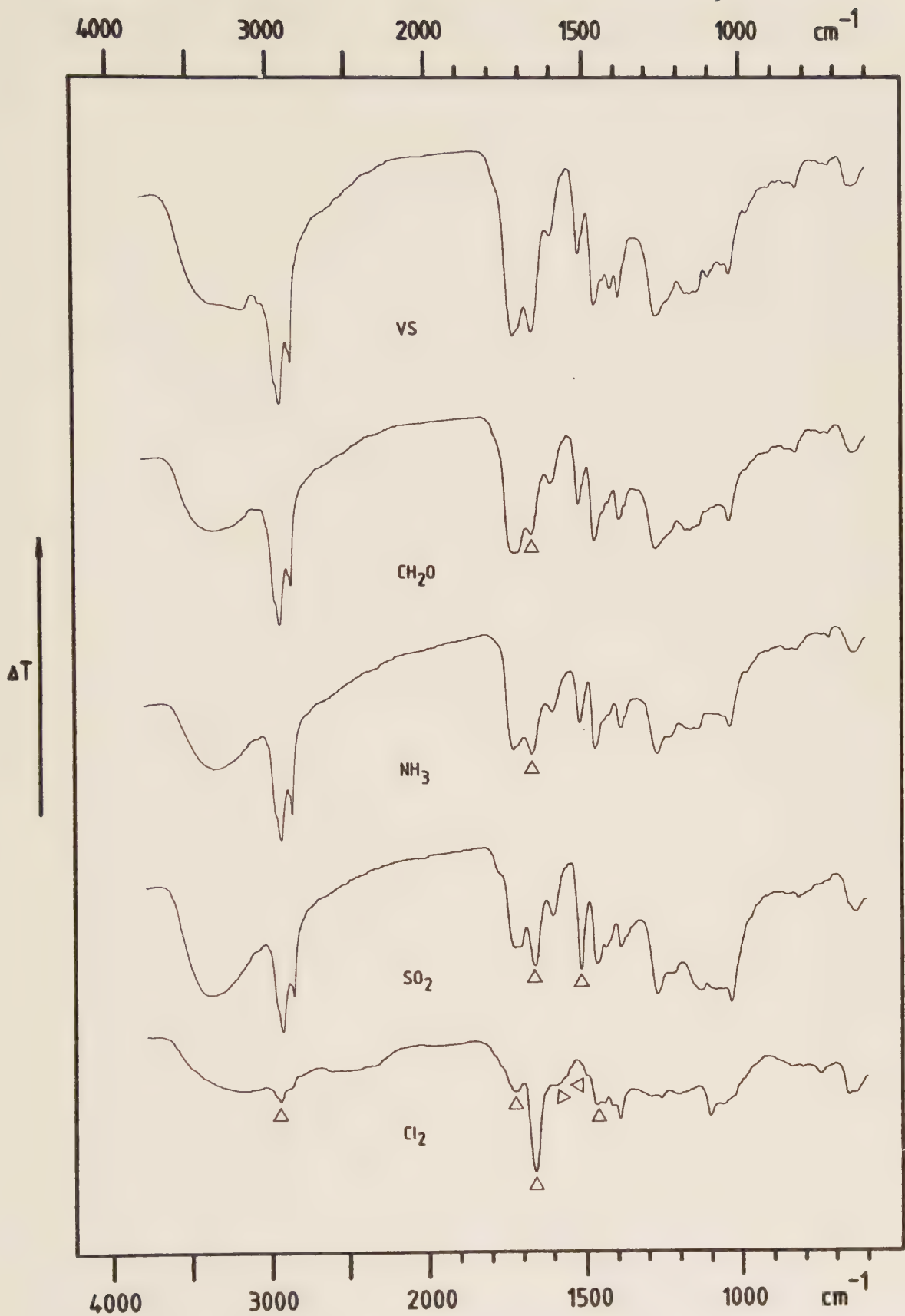


Abb. 4.13: IR-Spektren der Ethanol-Benzol-Extrakte;

Behandlungsdauer 336 Tage

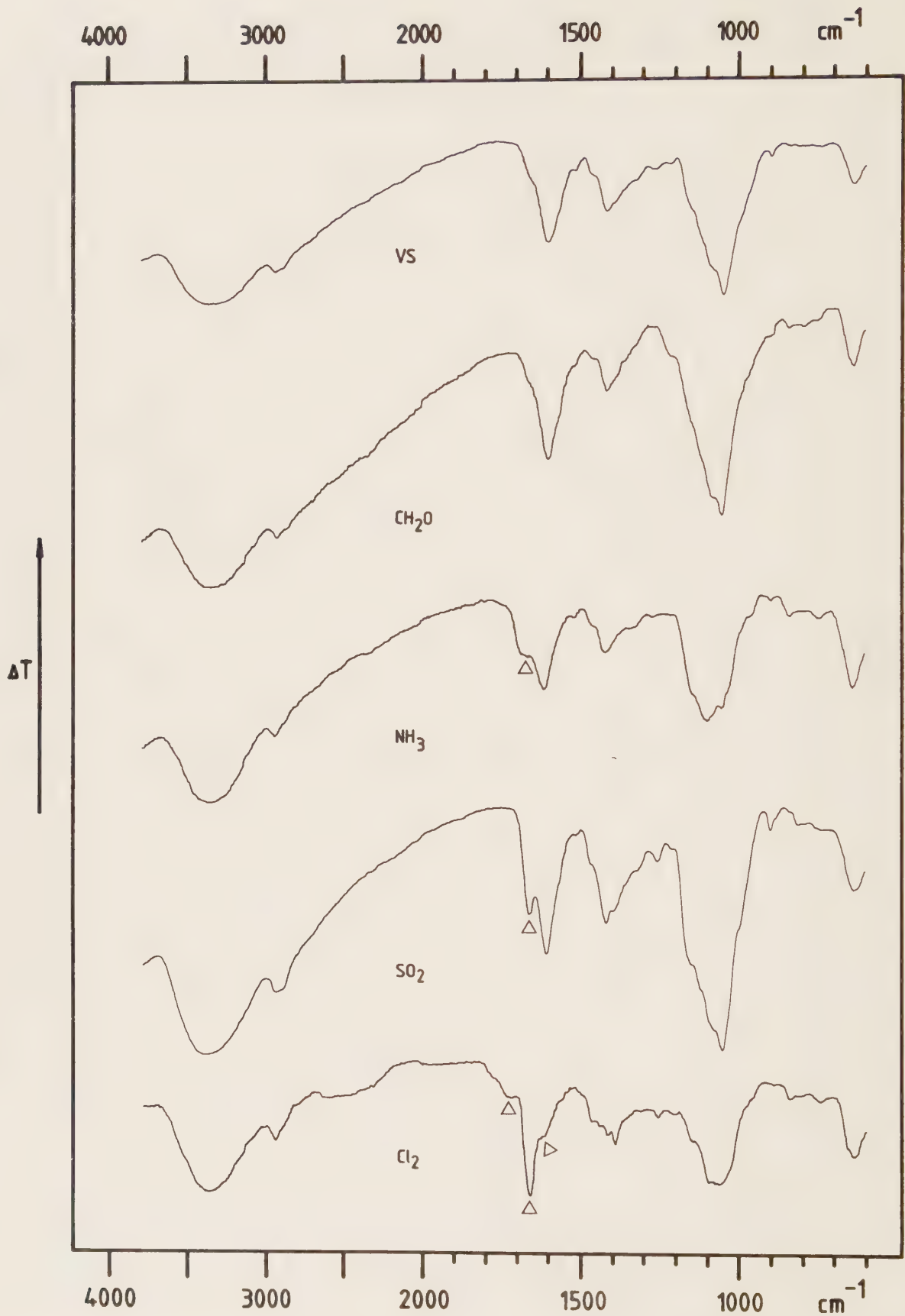


Abb. 4.14: IR-Spektren der Alkali-Extrakte;
Behandlungsdauer 28 Tage

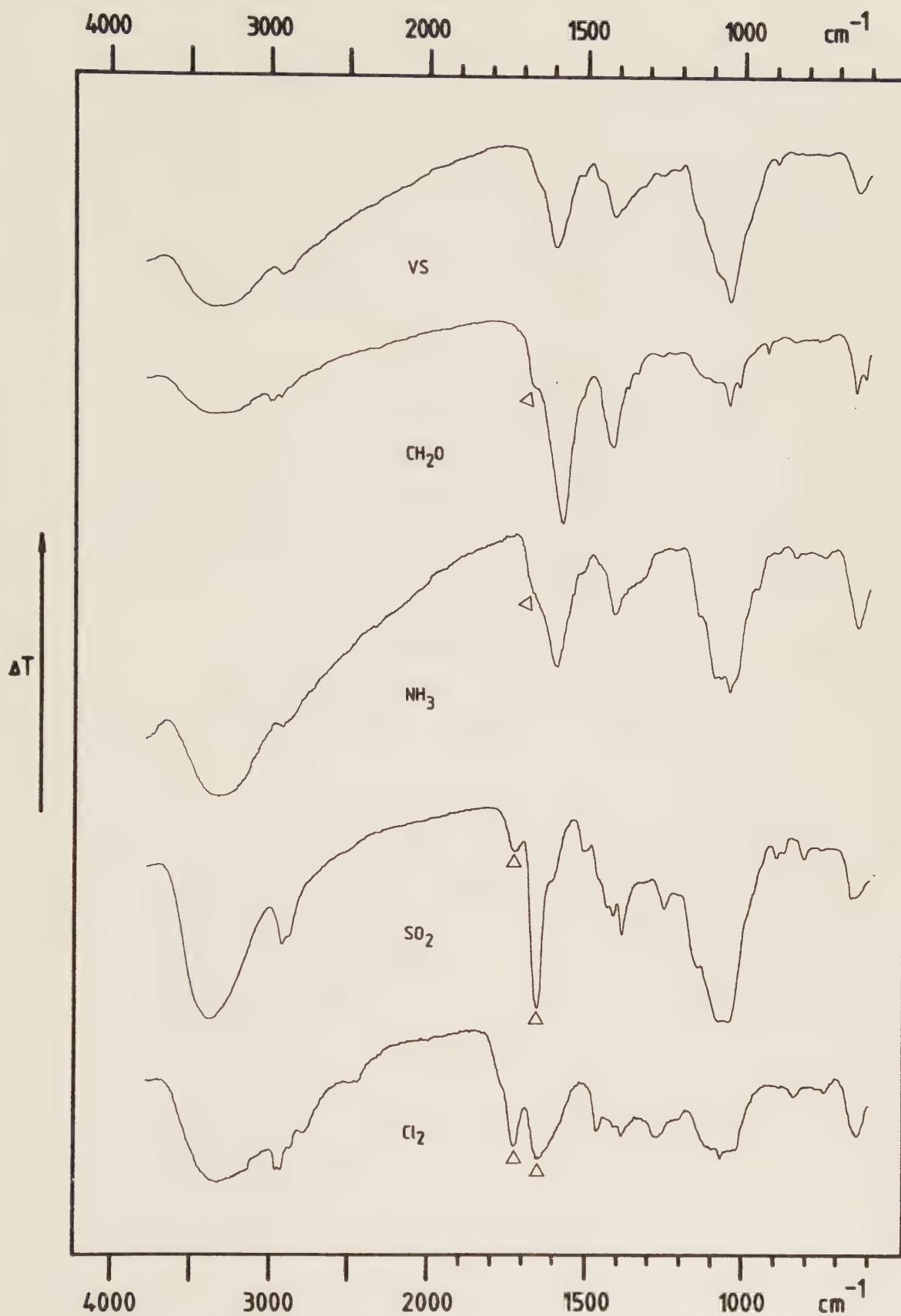


Abb. 4.15: IR-Spektren der Alkali-Extrakte;
Behandlungsdauer 336 Tage

Die Intensität der C=O-Valenzschwingungen, die nicht in Konjugation zum aromatischen Ring stehen (1715 cm^{-1}), nimmt zu. Die meisten chlorierten Verbindungen zeigen im Bereich $1700 - 1800\text{ cm}^{-1}$ intensive Absorptionsbanden. Die Kaltwasser-Extrakte der Cl_2 -Proben rochen stark nach Essigsäure; es wäre denkbar, daß auch Trichloressigsäure als Abbauprodukt bei der Kaltwasser-Extraktion ausgelöst wird; das IR-Spektrum von Trichloressigsäure würde zumindest den Spektren der Kaltwasser-Extrakte der Cl_2 -Proben nicht widersprechen.

4.4.7.2 Ethanol-Benzol-Extrakte

In den Spektren der Ethanol-Benzol-Extrakte (Abb. 4.12 und 4.13) dominieren die C=O-Valenzschwingungen (1715 und 1675 cm^{-1}) und die Valenzschwingungen des aromatischen Rings.

Die Behandlung mit Formaldehyd und Ammoniak bewirkt im Vergleich zu den VS-Proben nur geringfügige Veränderungen. Bei den Schwefeldioxid-Proben nehmen die Valenzschwingungen des aromatischen Rings im Bereich $1515 - 1510\text{ cm}^{-1}$ zu (Abb. 4.13).

Durch die Behandlung mit Chlor nehmen außer den C=O-Valenzschwingungen ($1675 - 1660\text{ cm}^{-1}$) alle Bandenbereiche ab (Abb. 4.12 und 4.13). Aufgrund der quantitativen Ergebnisse hätte man im Ethanol-Benzol-Extrakt der Cl_2 -Proben sehr ausgeprägte "Aromaten-Banden" erwartet. Im Vergleich zu den VS-Proben sind die "Aromaten-Banden" aber nur schwach ausgeprägt. Vermutlich wird ein großer Teil der aromatischen Ringe durch das Chlor oxidativ abgebaut und damit wasserlöslich, womit auch das starke Anwachsen der C=O-Valenzschwingungen (1715 cm^{-1}) im Kaltwasser-Extrakt erklärt werden könnte. Andererseits deutet die hohe Intensität der C=O-Valenzschwingungen, die in Konjugation zum aromatischen Ring stehen, darauf hin, daß bei der Ethanol-Benzol-Extraktion sehr viele aromatische Einheiten mit Seitenketten, eventuell auch Kondensationsprodukte, ausgelöst werden. Es wäre denkbar, daß chlorierte Seitenketten während der Kaltwasser-Extraktion zu Carboxylgruppen abgebaut werden, wobei Salzsäure entsteht. Durch die Chlorierung des aromatischen Kerns können die Absorptionsbanden bei 1605 cm^{-1}

und 1515 cm^{-1} abnehmen, zumindest findet eine Verschiebung dieser Banden statt.

4.4.7.3 Alkali-Extrakte

Im Vergleich zu den Spektren der Kaltwasser- und Ethanol-Benzol-Extrakte lassen die Spektren der Alkali-Extrakte (Abb. 4.14 und 4.15) aufgrund der geringeren Bandenauflösung weniger Aussagen zu.

In den Spektren der Schwefeldioxid-Proben haben die Absorptionsbanden im Bereich $1100 - 1000\text{ cm}^{-1}$ und $3425 - 3400\text{ cm}^{-1}$ eine hohe Intensität. Eine geringe Intensität zeigt sich bei den Formaldehyd- und Chlor-Proben. In der Reihenfolge Ammoniak, Schwefeldioxid und Chlor nehmen die C=O-Valenzschwingungen (1675 und 1715 cm^{-1}) stark zu (insbesondere nach einer Behandlungsdauer von 336 Tagen), was mit der verstärkten Auslösung abgebauter Polysaccharide zusammenhängen könnte und auch mit den Zuckeranteilen im Hydrolysat der Alkali-Extrakte übereinstimmt ($\rightarrow$ 4.5.).

4.4.8 Chromatographie

Die chromatographischen Verfahren zählen zu den wirkungsvollsten Trennmethoden überhaupt. Mit Hilfe verbesserter Geräte und vor allem durch die Entwicklung neuer stationärer Phasen war es möglich, immer komplexere Substanzgemische, sowohl analytisch, als auch präparativ aufzutrennen. Anhand der Gelpermeations-Chromatographie (GPC) und Gas-Flüssigkeits-Chromatographie (GLC) sollen zwei mögliche Wege aufgezeigt werden, die zu einer Charakterisierung und Identifizierung der Extraktstoffe und der Abbauprodukte in den Extrakten führen können.

Für die Gelfiltrations-Chromatographie wurde das System Sephadex LH 20 in Dimethylformamid (DMF) ausgewählt, da mit organischen Lösungsmitteln gearbeitet werden mußte und Sephadex LH 20 (ein mit Hydroxylpropylgruppen substituiertes, vernetztes Dextran) mit DMF als Lösungsmittel die beste Trennleistung bringt (Kirk et al. 1969). Adsorptionerscheinungen, wie sie zum Beispiel mit Tetrahydrofuran auftreten (s. u.), konnten mit DMF nicht beobachtet werden.

Neben dem eben beschriebenen System Sephadex LH 20 in DMF wurden auch andere Fraktionierungsverfahren angewandt, um zu einer Charakterisierung und Identifizierung der Extraktstoffe zu gelangen. Toxische Extraktstoffe, die z.B. in Abwässern von Faserplattenfabriken vorkommen, konnten mit DEAE-Sephadex A25 fraktioniert und anschließend in Kapillarsäulen (GLC) getrennt und identifiziert werden (Rogers et al. 1979). Mit Hilfe von "reversed phase" Säulen (HPLC) können noch komplexere Substanzgemische, z.B. Rindenextrakte, getrennt werden (Pulkinnen und Väisänen 1982). Aber auch ohne vorhergehende Fraktionierung können heterogene Extrakte des Holzes getrennt und die Extraktstoffe identifiziert werden (→ 2.3).

In den Abbildungen 4.16 und 4.17 sind die chromatographischen Trennungen von zwei Kaltwasser- bzw. Ethanol-Benzol-Extrakten dargestellt. Um eine Zuordnung der Molekülgrößen zu erleichtern, wurde über den Elutionsprofilen die aus den Eichwerten berechnete Eichkurve aufgetragen (→ 6). Dem Kaltwasser-Extrakt der Proben SO_2 20°C 28T wird der Kaltwasser-Extrakt der VS-Proben gegenübergestellt (Abb. 4.16).

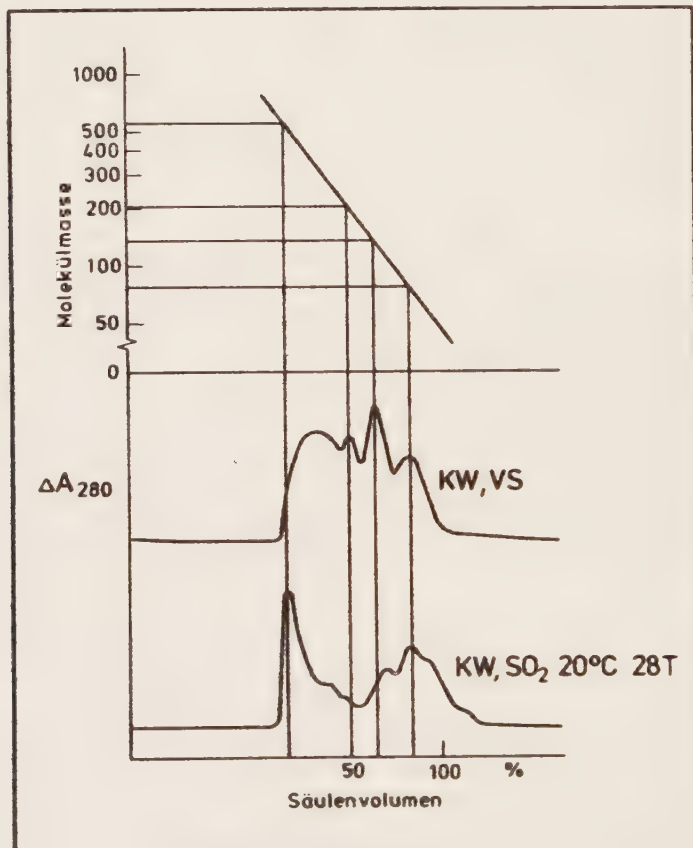


Abb. 4.16: Chromatographische Trennung von zwei Kaltwasser-Extrakten an Sephadex LH 20 in DMF

Während im oberen Elutionsprofil (KW, VS) die Fraktionen relativ gleichmäßig über den Molekülmasse-Bereich von etwa 700 – 50 verteilt werden, erfolgt beim Kaltwasser-Extrakt der Schwefeldioxid-Proben eine Trennung in einen monomeren und einen oligomeren bzw. polymeren Bereich, der im Ausschluß (MM 800) liegt. Der monomere Teil setzt sich hauptsächlich aus zwei Fraktionen mit einer Molekülmasse von etwa 110 bzw. 80 zusammen. Die beiden Fraktionen mit einer Molekülmasse von etwa 150 bzw. 200 im Kaltwasser-Extrakt der VS-Proben, konnten im Kaltwasser-Extrakt der Schwefeldioxid-Proben nicht mehr gefunden werden.

Der Ethanol-Benzol-Extrakt der Proben Cl_2 20°C 28T wird mit dem Ethanol-Benzol-Extrakt der VS-Proben verglichen (Abb. 4.17).

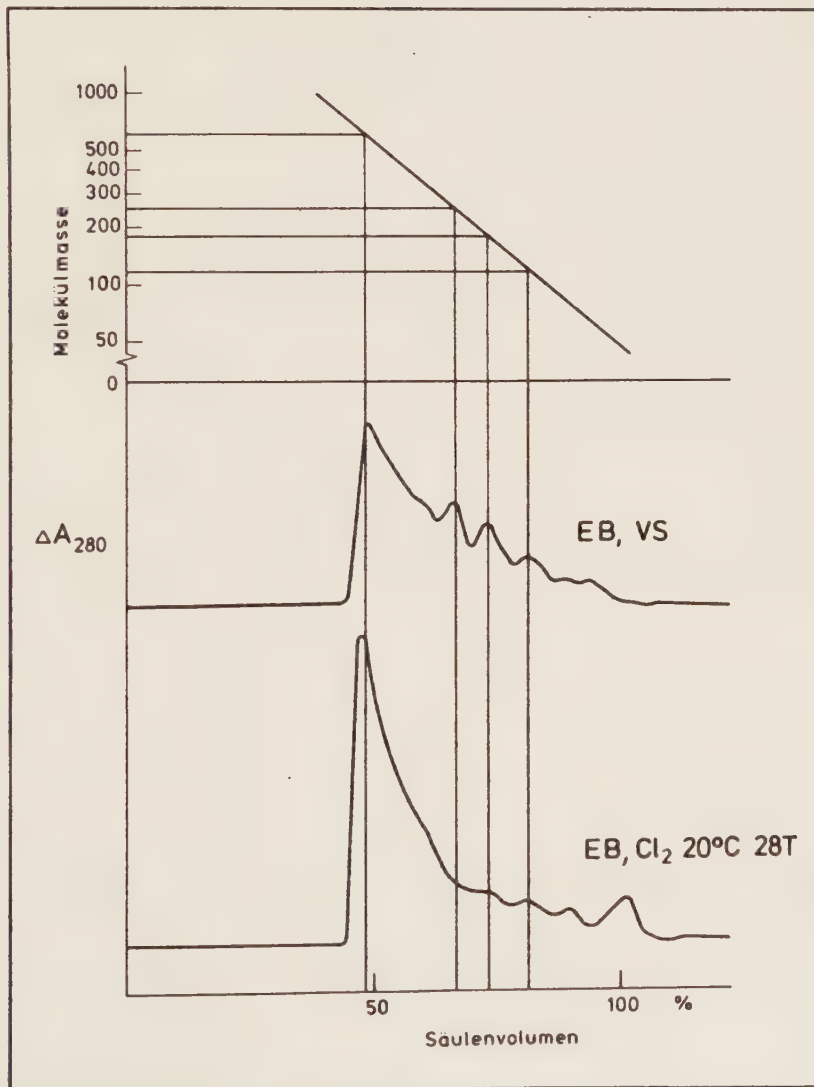


Abb. 4.17: Chromatographische Trennung von zwei Ethanol-Benzol-Extrakten an Sephadex LH 20 in DMF

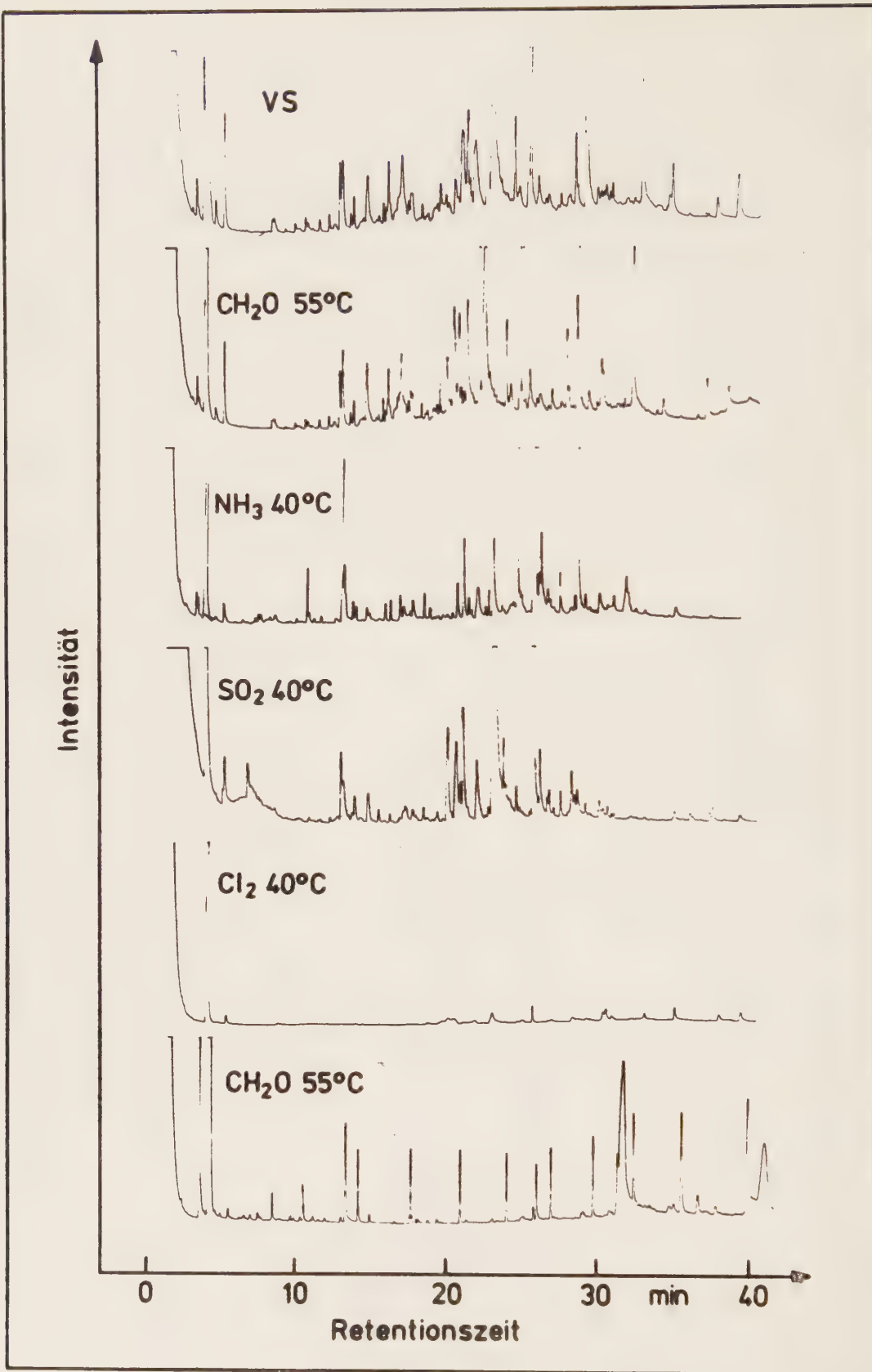


Abb. 4.18: Gaschromatogramme von Ethanol-Benzol-Extrakten aus Fichtenholz, in THF gelöst und auf einer SE-52 Säule (25 m) getrennt (→ 6)

Am Elutionsprofil der beiden Extrakte erkennt man, daß im Vergleich zu den Kaltwasser-Extrakten mehr Substanzen im Ausschluß erscheinen. Mit Tetrahydrofuran als Elutionsmittel wird der Ausschluß-Peak in etwa zwei gleich große Fraktionen aufgetrennt. Connors et al. (1980) erklärten das Erscheinen des großen Ausschluß Peaks bei der Trennung von niedermolekularen Ligninen im System Sephadex LH 20/DMF durch Assoziationskomplexe, die nach Zugabe von LiCl zum DMF zurückgehen sollen. – Im Chromatogramm der Chlor-Proben erkennt man einen Rückgang der Fraktionen mit einer Molekülmasse von etwa 250 bzw. 120 und einen Anstieg der Fraktionen im Bereich niedriger Molekülmassen.

Die hochauflösende Gas-Flüssigkeits-Chromatographie (GLC) ermöglicht es, heterogene Substanzgemische, wie die Ethanol-Benzol-Extrakte von Fichte, ohne vorhergehende Fraktionierung weitgehendst zu trennen (Abb. 4.18). Aus zeitlichen Gründen konnten nur orientierende Versuche durchgeführt werden.

Die Extrakte wurden in Tetrahydrofuran gelöst und auf eine SE-52 Kapillarsäule (25 m) getrennt (→ 6). Die einzelnen Chromatogramme können noch nicht interpretiert werden; bedingt durch die verschiedenen Behandlungsarten ergaben sich jedoch erkennbare Unterschiede.

Der Ethanol-Benzol-Extrakt der Proben CH₂O 55°C 336T wurde im System LH-20/THF fraktioniert und die Ausschlußfraktion im Gaschromatographen auf einer SE-52-Säule getrennt (Abb. 4.18; unten). Man erkennt bis auf einen kleinen Bereich relativ gut getrennte Peaks.

4.4.9 Zusammenfassung der Ergebnisse

Eine Zunahme der Extrakt-Anteile in der Reihenfolge CH₂O, NH₃, SO₂, Cl₂ (Tab. 4.2, Abb. 4.8) kann bei allen drei Extraktionsstufen beobachtet werden. Während bei den mit Chlor behandelten Proben die ethanol-benzollöslichen Anteile überwiegen, werden bei allen anderen Proben durch die Kaltwasser-Extraktion die größeren Anteile herausgelöst. Betrachtet man die Summe aller Extrakte, so wird deutlich, daß durch die Behandlung mit Formaldehyd und Ammoniak im Vergleich zu den VS-Proben nur wenig mehr Anteile ausgelöst werden. Durch die Chlorbehandlung geht fast die Hälfte der ursprünglich vorhandenen Holzsubstanz in Lösung (Abb. 4.8).

In Abbildung 4.19 sind nochmals die Extraktanteile aufgetragen und zwar: der Kaltwasser-Extrakt, die Summe aus Kaltwasser- und Ethanol-Benzol-Extrakt und die Summe aller Anteile aus den drei Extraktionen.

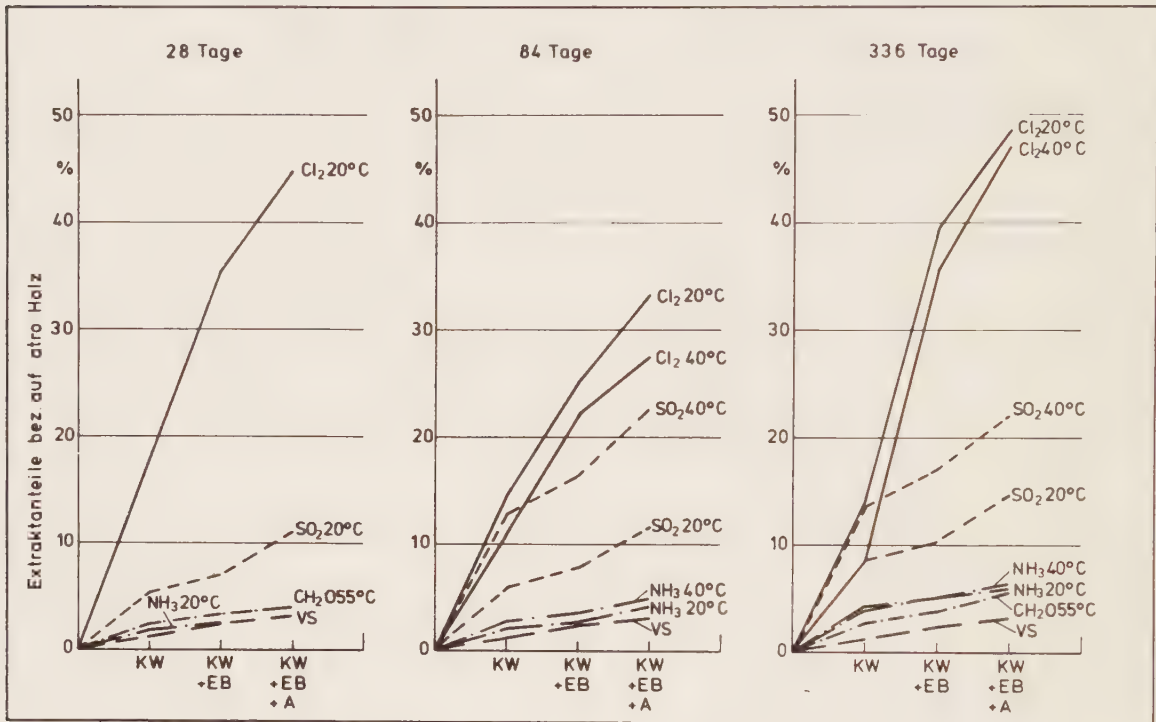


Abb. 4.19: Extraktanteile aus der Kaltwasser- (KW), Ethanol-Benzol- (EB) und Alkali-Extraktion (A)

Anhand der Steigung der einzelnen Kurvenabschnitte und des ganzen Kurvenverlaufs können die Extraktanteile besser miteinander verglichen werden. Nimmt man z.B. die Proben Cl_2 20°C 28T, so sind der Kaltwasser-Extraktanteil und der Ethanol-Benzol-Extraktanteil etwa gleich groß, während der alkalilösliche Anteil geringer ist. Vergleicht man die eben genannten Proben mit den Proben Cl_2 20°C 336T, so bedeutet die zunehmende Steigung zwischen KW und KW + EB (Abb. 4.19, rechts) einen Anstieg der ethanol-benzollöslichen Anteile. Auf diese Art können für die verschiedenen Behandlungsarten typische Kurvenverläufe gefunden werden. Bei den Schwefeldioxid-Proben steigen sowohl die kaltwasserlöslichen als auch die alkalilöslichen Anteile stark an; mit der Ethanol-Benzol-Extraktion wurden dagegen bedeutend geringere Anteile ausgelöst. Der Einfluß der Temperatur zeigt

sich insbesondere bei den Schwefeldioxid-Proben, die Behandlungsdauer bewirkte bei den Chlor-Proben einen Anstieg der Extraktanteile.

Die pH-Werte lassen erkennen, daß die Reaktionen mit Formaldehyd im schwach sauren, die mit Schwefeldioxid und Chlor im stark sauren Bereich stattfinden; während die Behandlung mit Ammoniak zu einem leichten Anstieg des pH-Wertes im Holz von 5,3 (VS) auf etwa 7,0 führt.

Da die größten Stickstoff- und Schwefel-Anteile mit Wasser bzw. mit wasserlöslichen Abbauprodukten ausgelöst werden, kann angenommen werden, daß einerseits nur eine relativ schwache Bindung zu den Zellwandbestandteilen besteht, andererseits Stickstoff bzw. Schwefel hauptsächlich an wasserlösliche Bestandteile gebunden wird. Der größte Teil des Chlors wird mit aromatischen Bestandteilen oder Abbauprodukten ausgelöst. Die Tatsache, daß im Holz nach den Extraktionen weniger Chlor als Stickstoff und Schwefel gebunden bleibt, kann auf den stärkeren Abbau der Zellwandbestandteile mit Chlor zurückgeführt werden. In der Literatur werden Gehalte an gebundenem Stickstoff angegeben, die zwischen 1 und 1,44 % liegen (Kalnin's 1967, Mahdalik 1971).

Im IR-Spektrum des Kaltwasser-Extrakts der mit Formaldehyd behandelten Proben zeigen sich Veränderungen, die einmal auf eine Auslösung von Aldehyden hindeuten und außerdem Vernetzungserscheinungen erkennen lassen. Durch die Behandlung mit Ammoniak entstehen Carboxylatverbindungen, die mit Wasser extrahiert werden können. Vergleicht man die IR-Spektren der Kaltwasser- und Ethanol-Benzol-Extrakte der Chlor-Proben, erkennt man eine Zunahme der Wasserlöslichkeit bei den Abbauprodukten.

4.5 Polysaccharide

4.5.1 Allgemeines

Wie die quantitativen Ergebnisse der Extrakte (→ 4.4.) bereits erkennen lassen, steigen die ausgelösten Anteile in Abhängigkeit vom verwendeten Gas und den verschiedenen Behandlungsparametern mehr oder weniger stark an. Mit Hilfe der Hydrolyse und der quantitativen Bestimmung der Zuckeranteile sollten die Veränderungen der Polysaccharide genauer erfaßt werden.

Die Zuckerzusammensetzungen der im Holz verbliebenen und der ausgelösten Polysaccharide werden in Tabelle 4.7 bzw. 4.8 zusammengefaßt. In der obersten Zeile sind die verschiedenen Gase zusammen mit der Behandlungstemperatur aufgeführt, darunter stehen jeweils die Behandlungszeiträume. Die in Tabelle 4.7 und 4.8 aufgeführten Zuckerwerte wurden mit Hilfe der Extraktanteile (Tab. 4.2) auf atro Holz umgerechnet (Tab. 4.9 und 4.10) und werden in Tabelle 4.11 zu den im Fichtenholz hauptsächlich vorkommenden Polysacchariden Galactoglucomannan, 4-O-Methylglucuronoarabinoxylan und Cellulose zusammengefaßt. Die Berechnung wird unter der Tabelle erklärt, wobei der Acetylgehalt des Galactoglucomannans nicht berücksichtigt wird. Die Ergebnisse der Tabellen 4.9 – 4.12 sind anhand von Stapeldiagrammen auch in den Abbildungen 4.20 – 4.30 graphisch dargestellt.

Da durch die Ethanol-Benzol-Extraktion nur sehr geringe Zuckermengen ausgelöst werden (Tab. 4.8), wird auf eine Betrachtung der Zuckerzusammensetzung des Holzes nach der Ethanol-Benzol-Extraktion (HEB) und des Ethanol-Benzol-Extraktes verzichtet. Die Hydrolyse des HEB wurde hauptsächlich durchgeführt, um die Anteile an 4-O-Methylglucuronsäure für die Ligninberechnung (→ 4.6.3) zu erhalten. Anhand von Tabelle 4.12 soll gezeigt werden, wieviel Polysaccharid- und Ligninanteile (entnommen aus Tabelle 4.14) durch die Behandlung abgebaut und dadurch wasser- bzw. alkalilöslich werden. Die Differenzen H-HKW bzw. HKW-HA stellen die Verluste nach der Kaltwasser- bzw. Ethanol-Benzol- und Alkali-Extraktion dar und müßten sich in etwa mit den Kaltwasser- bzw. Alkali-Extrakt-Anteilen decken. In den Differenzen wurden die Cellulose-Anteile und die ausgelösten Anteile an Stickstoff, Schwefel und Chlor nicht berücksichtigt.

Tabelle 4.7: Zuckerzusammensetzung der im Holz verbliebenen Polysaccharide
(Gew-% bez. auf Einwaage)

Art der Behandlung		VS	CH ₂ O 55°C			NH ₃ 20°C			NH ₃ 40°C			SO ₂ 20°C			SO ₂ 40°C		Cl ₂ 20°C			Cl ₂ 40°C	
Behandlungsdauer in Tagen		0	28	336	28	84	336	84	336	28	84	336	84	336	28	84	336	84	336		
Holz (H)	NHR-TFE	24,9	22,6		23,7			11,1		26,1			28,5		33,3			68,0			
	Mannose	13,8	13,9		14,0			13,6		14,0			14,0		6,4			0,3			
	Galactose	2,1	2,0		2,2			2,1		2,1			2,0		1,0			-			
	Glucose	44,9	43,1		44,5			43,4		45,1			42,9		41,9			14,0			
	Xylose	6,0	7,2		6,4			5,7		5,9			6,1		0,8			-			
	Arabinose	1,2	1,4		1,3			1,1		1,3			1,3		0,2			-			
	M-GluU	1,9	1,9		1,9			1,5		1,6			1,6		-			-			
Holz nach der Kaltwasser- Extraktion (HKW)	NHR-TFE	24,6	23,3	23,3	19,1	24,0	14,6	31,2	14,9	21,5	19,8	19,1	21,3	13,3	21,1	24,0	64,2	37,0	61,6		
	Mannose	12,9	12,2	13,2	11,4	13,4	13,8	10,8	13,2	10,8	12,2	13,0	9,4	10,8	6,7	7,7	0,8	3,1	0,3		
	Galactose	2,0	1,1	2,0	1,2	1,1	1,7	1,1	1,8	1,0	1,2	1,5	0,9	1,7	0,5	0,8	-	-	-		
	Glucose	45,2	36,5	45,0	46,8	43,2	38,3	43,9	42,5	42,0	44,6	38,6	43,5	40,0	39,9	42,8	20,8	41,4	10,3		
	Xylose	6,2	4,7	6,4	5,1	5,5	6,1	4,1	5,5	4,7	5,8	4,8	3,7	4,3	2,1	2,5	-	0,5	-		
	Arabinose	1,2	1,1	1,11	1,0	1,0	1,1	0,9	1,1	0,4	0,6	0,6	0,6	0,7	0,4	0,5	-	-	-		
	M-GluU	1,8	0,6	1,8	0,7	1,2	1,8	1,1	1,5	0,5	0,1	1,3	0,9	0,9	0,2	-	-	-	-		
Holz nach der Kaltwasser- und Ethanol-Benzol- Extraktion (HEB)	NHR-TFE	25,1	24,8	23,0	20,5	18,8		23,3		23,8		21,3		21,4		22,5		63,9		78,5	
	Mannose	13,0	11,7	13,0	13,6	13,6		13,1		12,6		13,7		9,4		7,8		1,0		0,4	
	Galactose	2,2	1,1	2,1	1,3	2,1		1,8		1,4		1,6		1,4		0,5		-		-	
	Glucose	45,4	35,8	40,0	-	39,5		34,1		-		40,2		40,0		-		25,2		10,6	
	Xylose	6,2	5,4	5,6	5,3	6,0		5,6		6,1		5,9		3,6		2,2		-		-	
	Arabinose	1,4	1,1	1,1	1,1	1,4		1,2		0,6		0,7		0,6		0,4		-		-	
	M-GluU	1,8	1,3	1,7	0,7	1,8		1,6		0,8		1,3		0,8		-		-		-	
Holz nach der Kaltwasser-, Ethanol-Benzol- und Alkali- Extraktion (HA)	NHR-TFE	24,8	20,8	25,5	21,1	16,2	13,3	23,0	38,2	21,9	15,9	21,6	27,0	18,9	16,3	24,3	62,2	23,1	58,7		
	Mannose	13,2	13,0	12,3	10,7	11,4	7,0	12,5	8,2	12,3	9,3	11,6	9,0	9,6	6,3	8,4	0,5	3,3	0,3		
	Galactose	1,9	1,2	1,4	1,3	1,2	1,4	1,1	1,5	1,6	0,9	2,0	2,0	1,5	0,7	0,6	-	-	-		
	Glucose	43,0	41,9	42,2	42,7	43,3	39,7	45,2	26,8	45,7	38,2	41,3	40,1	42,3	62,3	53,4	4,6	33,5	8,1		
	Xylose	5,4	6,7	5,4	5,6	4,8	3,7	4,5	2,7	5,9	3,4	3,8	2,5	3,5	2,0	2,1	-	0,6	-		
	Arabinose	1,0	1,1	1,1	1,2	0,9	0,8	0,9	0,5	0,6	0,4	0,6	0,7	0,6	0,4	0,4	-	-	-		
M-GluU	1,4	-	1,5	-	1,0	1,1	1,0	0,9	-	0,7	0,5	0,8	0,9	-	-	-	-	-			

Tabelle 4.8: Zuckerzusammensetzung der ausgelösten Polysaccharide
(Gew-% bez. auf Einwaage)

Art der Behandlung		VS	CH ₂ O 55°C			NH ₃ 20°C			NH ₃ 40°C			SO ₂ 20°C			SO ₂ 40°C		Cl ₂ 20°C			Cl ₂ 40°C	
Behandlungsdauer in Tagen		0	28	336	28	84	336	84	336	28	84	336	84	336	28	84	336	84	336		
Kaltwasser- Extrakt (KW)	NHR-TFE	20,7	10,5	24,7	15,0	10,0	10,1	9,8	6,6	11,5	12,6	1,0	8,9	8,7	4,2	6,8	1,3	0,5	2,0		
	Mannose	15,4	7,5	3,6	3,8	2,8	2,5	2,3	3,3	19,0	16,9	13,2	18,3	10,7	21,1	14,9	11,2	13,9	5,8		
	Galactose	3,2	2,2	0,6	2,1	1,9	2,0	1,5	2,2	3,2	3,7	2,5	2,9	2,4	2,3	1,9	2,4	1,6	-		
	Glucose	5,4	2,7	1,0	3,0	1,4	1,0	1,4	1,8	11,3	9,7	4,5	8,4	5,0	14,3	14,0	69,6	26,0	17,6		
	Xylose	1,7	0,5	0,7	3,3	4,6	3,1	5,0	3,5	7,0	11,9	6,8	9,9	6,3	4,8	2,7	0,5	1,2	-		
	Arabinose	2,2	1,2	1,4	1,2	0,9	1,8	1,3	1,3	9,1	9,9	1,0	2,9	1,5	1,1	1,1	0,4	0,6	-		
	M-GluU	1,5	-	-	0,7	-	1,4	-	1,3	-	1,1	1,2	1,2	0,9	-	-	-	-	-		
Ethanol-Benzol- Extrakt (EB)	NHR-TFE	92,6	38,2			39,7			52,2			15,5			6,3		47,2			33,7	
	Mannose	0,2	-			-			-			1,1			6,1		0,4			0,2	
	Galactose	0	-			-			-			1,4			2,4		-			-	
	Glucose	0,4	-			-			-			1,0			1,4		2,1			0,8	
	Xylose	0,1	-			-			-			2,2			5,1		-			-	
	Arabinose	0,1	-			-			-			3,2			3,0		-			0,1	
	M-GluU	-	-			-			-			-			-		-			-	
Alkali- Extrakt (A)	NHR-TFE	24,9	11,8	4,8	10,0	5,9	2,4	6,8	5,2	3,2	6,2	2,8	3,7	16,9	22,1	11,0	-	26,0	-		
	Mannose	10,5	3,4	1,0	3,1	9,0	4,5	12,1	6,0	11,6	14,6	29,0	25,4	15,8	5,9	13,7	4,6	9,4	2,2		
	Galactose	1,8	2,0	1,2	0,8	1,5	1,2	1,6	1,4	2,5	3,0	5,6	2,2	1,7	0,5	1,4	1,1	0,9	0,7		
	Glucose	8,3	2,3	1,0	3,1	4,6	3,3	8,1	3,0	7,2	9,6	9,3	16,7	7,9	8,2	16,9	25,4	11,0	16,3		
	Xylose	22,9	13,5	2,9	6,4	16,7	5,8	13,1	5,8	30,1	33,7	25,1	16,4	7,6	2,0	7,9	0,6	1,3	0,3		
	Arabinose	3,2	3,3	0,9	1,3	2,4	1,3	2,0	1,3	1,8	1,1	1,5	0,9	0,8	0,3	0,8	0,2	0,4	0,1		
	M-GluU	6,7	4,1	1,1	2,3	3,3	1,2	2,5	2,5	11,3	6,5	14,5	3,2	4,1	-	2,1	-	-	-		

Tabelle 4.9: Zuckerzusammensetzung der im Holz verbliebenen Polysaccharide
(Gew-% bez. auf atro Holz)

Art der Behandlung		VS		CH ₂ O 55°C		NH ₃ 20°C			NH ₃ 40°C			SO ₂ 20°C			SO ₂ 40°C		Cl ₂ 20°C			Cl ₂ 40°C		
Behandlungsdauer in Tagen		0	28	336	28	84	336	84	336	28	84	336	84	336	28	84	336	84	336			
Holz (H)	NHR-TFE	24,9	22,6		23,7			11,1		26,1			28,5		33,3			68,0				
	Mannose	13,8	13,9		14,0			13,6		14,0			14,0		6,4			0,3				
	Galactose	2,1	2,0		2,2			2,1		2,1			2,0		1,0			-				
	Glucose	44,9	43,1		44,5			43,4		45,1			42,9		41,9			14,0				
	Xylose	6,0	7,2		6,4			5,7		5,9			6,1		0,11			-				
	Arabinose	1,2	1,4		1,3			1,1		1,3			1,3		0,2			-				
	M-GluU	1,9	1,9		1,9			1,5		1,6			1,6		-			-				
Holz nach der Kaltwasser- Extraktion (HKW)	NHR-TFE	24,3	22,7	22,7	18,8	23,5	14,0	30,4	14,3	20,3	18,6	17,5	18,6	11,5	17,3	24,8	55,2	33,0	56,2			
	Mannose	12,7	11,9	12,8	11,2	13,1	13,2	10,5	12,7	10,2	11,5	11,9	8,2	9,3	5,5	6,6	0,7	2,8	0,3			
	Galactose	2,0	1,1	1,9	1,2	1,1	1,6	1,1	1,7	0,9	1,1	1,4	0,8	1,5	0,4	0,7	-	-	-			
	Glucose	44,7	35,6	43,8	46,0	42,3	36,7	42,7	40,8	39,7	42,0	35,3	37,9	34,6	32,6	36,6	17,9	37,3	9,4			
	Xylose	6,1	4,6	6,2	5,0	5,8	5,8	4,0	5,3	4,4	5,5	4,4	3,2	3,7	1,7	2,1	-	0,4	-			
	Arabinose	1,2	1,1	1,1	1,0	1,0	1,1	0,9	1,1	0,4	0,6	0,5	0,5	0,6	0,3	0,4	-	-	-			
	M-GluU	1,8	0,6	1,8	0,7	1,2	1,7	1,1	1,4	0,5	1,0	1,2	0,8	0,8	0,2	-	-	-	-			
Holz nach der Kaltwasser-, Ethanol-Benzol- und Alkali- Extraktion (HA)	NHR-TFE	24,0	20,0	24,1	20,4	15,5	12,5	21,9	35,8	19,5	14,1	18,4	20,9	14,7	9,0	16,2	32,1	16,8	31,1			
	Mannose	12,8	12,5	11,6	10,4	10,9	6,6	11,9	7,7	10,9	8,2	9,9	7,0	7,5	3,5	5,6	0,3	2,4	0,2			
	Galactose	1,8	1,2	1,3	1,3	1,1	1,3	1,0	1,4	1,4	0,8	1,7	1,5	1,2	0,4	0,4	-	-	-			
	Glucose	41,6	40,2	39,8	41,3	41,5	37,3	43,0	25,1	40,6	33,8	35,2	31,0	33,0	34,5	35,7	5,0	24,3	4,3			
	Xylose	5,2	6,4	5,1	5,4	4,6	3,5	4,3	2,5	5,2	3,0	3,2	1,9	2,7	1,1	1,4	-	0,4	-			
	Arabinose	1,0	1,1	1,0	1,2	0,9	0,8	0,9	0,5	0,5	0,4	0,5	0,5	0,5	0,2	0,3	-	-	-			
	M-GluU	1,4	-	1,4	-	1,0	1,0	1,0	0,8	-	0,6	0,4	0,6	0,7	-	-	-	-	-			

Tabelle 4.10: Zuckerzusammensetzung der ausgelösten Polysaccharide und Ver-
luste an Zuckern, die sich aus der Differenz H-HKW bzw. HKW-HA
ergeben (Gew-% bez. auf atro Holz)

Art der Behandlung		VS	CH ₂ O 55°C			NH ₃ 20°C			NH ₃ 40°C			SO ₂ 20°C			SO ₂ 40°C			Cl ₂ 20°C			Cl ₂ 40°C			
Behandlungsdauer in Tagen		0	28	336	28	84	336	84	336	28	84	336	84	336	28	84	336	84	336	28	84	336	84	336
Kaltwasser-Extrakt (KW)	NHR-TFE	0,25	0,25	0,67	0,27	0,21	0,42	0,26	0,27	0,62	0,74	0,09	1,14	1,18	0,76	0,98	0,18	0,05	0,17					
	Mannose	0,18	0,18	0,10	0,07	0,06	0,11	0,06	0,14	1,03	1,00	1,14	2,34	1,46	3,84	2,15	1,57	1,52	0,50					
	Galactose	0,04	0,05	0,02	0,04	0,04	0,08	0,04	0,09	0,17	0,22	0,22	0,37	0,33	0,42	0,27	0,34	0,17	-					
	Glucose	0,06	0,06	0,03	0,05	0,03	0,04	0,04	0,07	0,61	0,57	0,39	1,08	0,68	2,60	2,02	9,74	2,83	3,27					
	Xylose	0,02	0,01	0,02	0,06	0,10	0,13	0,14	0,14	0,38	0,70	0,58	1,27	0,86	0,87	0,39	0,07	0,13	-					
	Arabinose	0,03	0,03	0,04	0,02	0,02	0,08	0,04	0,05	0,49	0,58	0,09	0,37	0,20	0,20	0,16	0,06	0,07	-					
	M-GluU	0,02	-	-	0,01	-	0,06	-	0,05	-	0,06	0,10	0,15	0,12	-	-	-	-	-					
Alkali-Extrakt (A)	NHR-TFE	0,20	0,08	0,09	0,07	0,08	0,02	0,09	0,07	0,13	0,24	0,12	0,23	0,88	2,03	0,91	-	1,38	-					
	Mannose	0,08	0,02	0,02	0,02	0,13	0,05	0,16	0,08	0,48	0,55	1,28	1,60	0,82	0,54	1,14	0,40	0,50	0,26					
	Galactose	0,01	0,01	0,02	0,01	0,02	0,01	0,02	0,02	0,10	0,11	0,25	0,14	0,06	0,05	0,12	0,10	0,05	0,08					
	Glucose	0,07	0,02	0,02	0,02	0,06	0,03	0,11	0,04	0,30	0,36	0,41	1,05	0,41	0,75	1,40	2,21	0,58	1,89					
	Xylose	0,18	0,09	0,06	0,04	0,23	0,06	0,17	0,08	1,23	1,28	1,10	1,03	0,40	0,18	0,66	0,05	0,07	0,03					
	Arabinose	0,03	0,02	0,02	0,01	0,03	0,01	0,03	0,02	0,07	0,04	0,07	0,06	0,04	0,03	0,07	0,02	0,02	0,01					
	M-GluU	0,05	0,03	0,02	0,02	0,05	0,01	0,03	0,03	0,46	0,25	0,64	0,20	0,21	-	0,17	-	-	-					
H - HKW	Mannose	1,1		1,3			0,8		0,9			2,1		4,7			5,7		--					
	Galactose	0,1		0,1			0,6		0,4			0,7		0,5			1,0		-					
	Glucose	0,2		-			7,8		2,6			0,8		8,3			24,0		4,6					
	Xylose	-		1,0			0,6		0,4			1,5		2,4			0,8		-					
	Arabinose	-		0,3			0,2		-			0,8		0,7			0,2		-					
	M-GluU	0,1		0,1			0,2		0,1			0,4		0,8			-		-					
HKW - HA	Mannose	-		1,2			6,6		5,0			2,0		1,8			0,4		0,1					
	Galactose	0,2		0,6			0,3		0,3			-		0,3			-		-					
	Glucose	3,1		4,0			-		15,7			0,1		1,6			12,9		5,1					
	Xylose	-		1,1			2,3		2,8			1,2		1,0			-		-					
	Arabinose	-		0,1			0,3		0,6			-		0,1			-		-					
	M-GluU	0,2		0,4			0,7		0,6			0,8		0,1			-		-					

Tabelle 4.11: Anteile der ausgelösten und der im Holz verbliebenen Polysaccharide
(Gew-% bez. auf atro Holz)

Art der Behandlung		VS	CH ₂ O 55°C			NH ₃ 20°C			NH ₃ 40°C		SO ₂ 20°C			SO ₂ 40°C		Cl ₂ 20°C			Cl ₂ 40°C	
Behandlungsdauer in Tagen		0	28	336		28	84	336	84	336	28	84	336	84	336	28	84	336	84	336
Holz (H)	Cellulose	40,3	38,5			39,8			38,9		40,4			38,2		39,8			13,9	
	Mannan	20,5	20,5			20,9			20,2		20,8			20,7		9,5			0,4	
	Xylan	9,1	10,5			9,6			8,3		8,8			9,0		1,0			-	
	Polyosen	29,6	31,0			30,5			28,5		29,6			29,7		10,5			0,4	
Holz nach der Kaltwasser- Extraktion (HKW)	Cellulose	40,5	31,6	39,5	42,3	37,9	32,3	39,2	36,6	36,3	38,2	31,3	35,2	31,5	30,8	34,4	17,7	36,4	9,3	
	Mannan	18,9	17,0	19,0	16,1	18,6	19,3	15,1	18,6	14,5	16,4	17,3	11,7	13,9	7,7	9,5	0,9	3,7	0,4	
	Xylan	9,1	6,3	9,1	6,7	7,6	9,6	6,0	7,8	5,4	7,1	6,1	4,5	5,1	2,2	2,5	-	0,4	-	
	Polyosen	28,0	23,3	28,1	12,8	26,2	28,9	21,1	26,4	19,9	23,5	23,4	16,2	19,0	9,9	12,0	0,9	4,1	0,4	
Holz nach der Kaltwasser-, Ethanol-Benzol- und Alkali- Extraktion (HA)	Cellulose	37,3	36,0	35,9	37,8	37,9	35,1	39,0	22,5	37,0	31,1	31,9	28,7	30,5	33,3	33,8	4,9	23,5	4,2	
	Mannan	18,9	17,9	16,8	15,2	15,6	10,1	16,9	11,7	15,9	11,7	14,9	10,8	11,2	5,1	7,9	0,4	3,2	0,3	
	Xylan	7,6	7,5	7,5	7,6	6,5	5,3	6,2	3,8	5,7	4,0	4,1	3,0	3,9	1,3	1,7	-	0,4	-	
	Polyosen	26,5	25,4	24,3	22,8	22,1	15,4	23,1	15,5	21,6	15,7	19,0	13,8	15,1	6,4	9,6	0,4	3,6	0,3	
Kaltwasser- Extrakt (KW)	Cellulose	0	0	0	0,03	0,01	0	0,02	0,02	0,27	0,24	0,01	0,30	0,19	1,32	1,30	9,22	2,32	1,60	
	Mannan	0,28	0,29	0,15	0,13	0,12	0,23	0,12	0,28	1,54	1,55	1,74	3,49	2,28	5,54	3,14	2,43	2,20	0,67	
	Xylan	0,07	0,04	0,06	0,09	0,12	0,27	0,18	0,24	0,87	1,34	0,77	1,79	1,18	1,07	0,55	0,13	0,20	-	
	Polyosen	0,35	0,33	0,21	0,22	0,24	0,50	0,30	0,52	2,41	2,89	2,51	5,28	3,46	6,61	3,69	2,56	2,40	0,67	
Alkali- Extrakt (A)	Cellulose	0,04	0,01	0,01	0,01	0,02	0,01	0,06	0,01	0,14	0,18	0	0,52	0,14	0,57	1,02	2,08	0,41	1,80	
	Mannan	0,12	0,04	0,05	0,04	0,19	0,08	0,23	0,13	0,74	0,93	1,95	2,27	1,18	0,77	1,64	0,63	0,72	0,43	
	Xylan	0,26	0,14	0,10	0,07	0,31	0,08	0,23	0,14	1,76	1,57	1,81	1,29	0,65	0,21	0,90	0,07	0,09	0,04	
	Polyosen	0,38	0,18	0,15	0,11	0,50	0,16	0,46	0,27	2,50	2,50	3,76	3,56	1,83	0,98	2,54	0,70	0,81	0,4	

Berechnet aus Werten der Tabelle 4.9 und 4.10

- Cellulose = Glucose - 1/3 Mannose (entspricht dem Glucoseanteil im Glucomannan)
- Galactoglucomannan = Mannose + 1/3 Mannose + Galactose (1/3 Mannose entspricht der im Glucomannan vorhandenen Glucose)
- 4-0-Methylglucurono-arabinoxylan = Xylose + Arabinose + 4-0-Methylglucuronsäure
- Polyosen = Mannan + Xylan

Tabelle 4.12: Verluste an Cellulose, Xylan, Mannan, Polyosen und Lignin, die sich aus der Differenz H - HKW bzw. HKW - HA ergeben

Art der Behandlung		VS	CH ₂ O	NH ₃		SO ₂		Cl ₂	
			336T	336T		336T		336T	
			55°C	20°C	40°C	20°C	40°C	20°C	40°C
H - HKW	Cellulose	-	-	7,5	2,3	9,1	6,7	22,1	4,6
	Mannan	1,6	1,5	1,6	1,6	3,5	6,8	8,6	-
	Xylan	-	1,4	-	0,5	2,7	3,9	1,0	-
	Polyosen	1,6	2,9	1,6	2,1	6,2	10,7	9,6	-
	Lignin	-	1,2	2,4	1,2	1,5	3,7	10,2	-
	Pol. + Lig.	1,6	4,1	4,0	3,3	7,7	14,4	19,8	-
	KW-Extrakt	1,2	2,7	4,2	4,1	8,6	13,6	14,0	8,7
HKW - HA	Cellulose	3,2	3,6	-	14,10	-	1,0	12,8	5,1
	Mannan	-	2,2	9,2	6,9	2,4	2,7	0,5	-
	Xylan	1,5	1,6	4,3	4,0	2,0	1,2	-	-
	Polyosen	1,5	3,8	13,5	10,9	4,4	3,9	0,5	-
	Lignin*	0,3	0,5	0,6	0,6	1,2	1,2	1,3	2,6
	Pol. + Lig.	1,8	4,3	14,1	11,5	5,6	5,1	1,8	2,6
	A-Extrakt	0,8	1,9	1,0	1,3	4,4	5,2	8,7	11,6

* HEB - HA (siehe Tabelle 4.14)

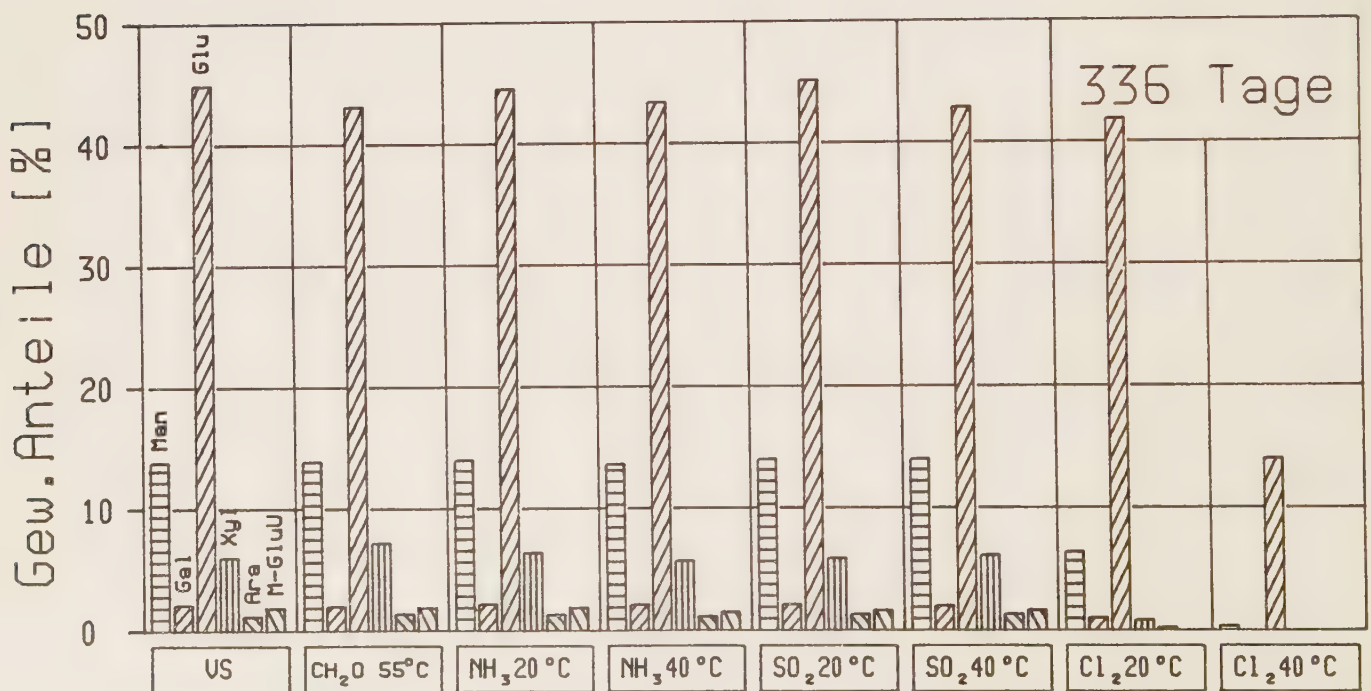


Abb. 4.20: Zuckerzusammensetzung des Holzes vor den Extraktionen (siehe Tabelle 4.9)

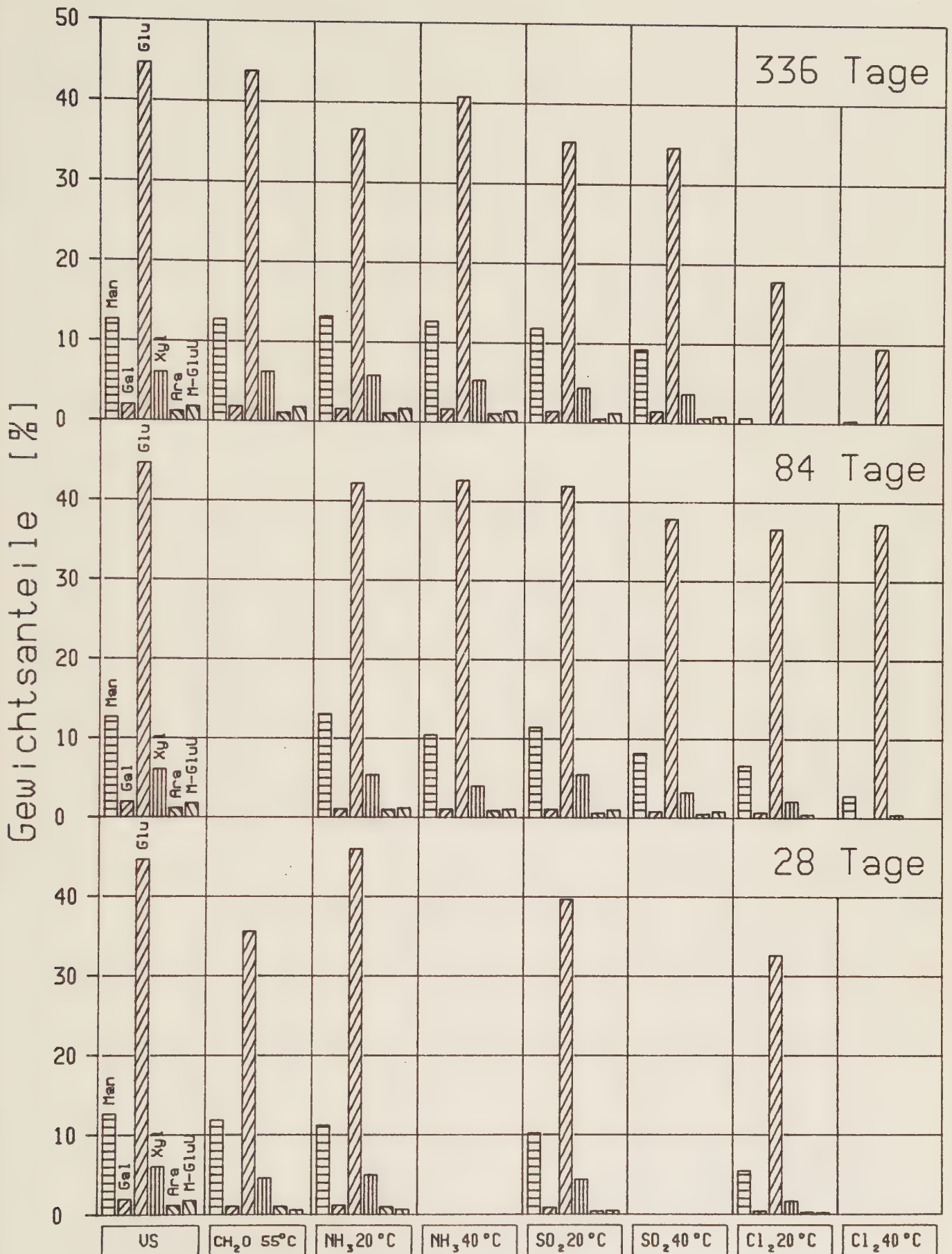


Abb. 4.21: Zuckerzusammensetzung des Holzes nach der Kaltwasser-Extraktion
(siehe Tabelle 4.9)

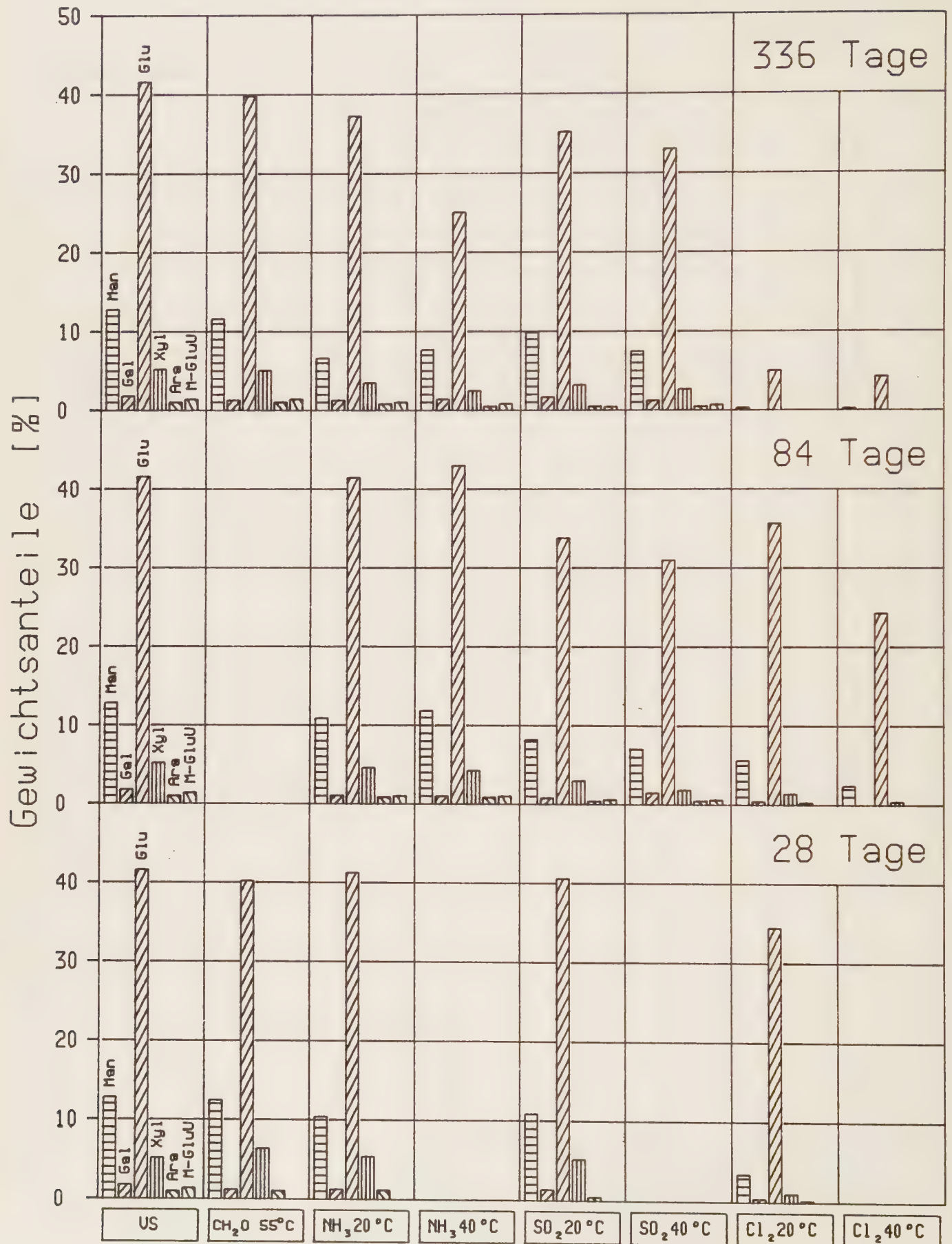


Abb. 4.22: Zuckerszusammensetzung des Holzes nach der Kaltwasser-, Ethanol-Benzol- und Alkali-Extraktion (siehe Tabelle 4.9)

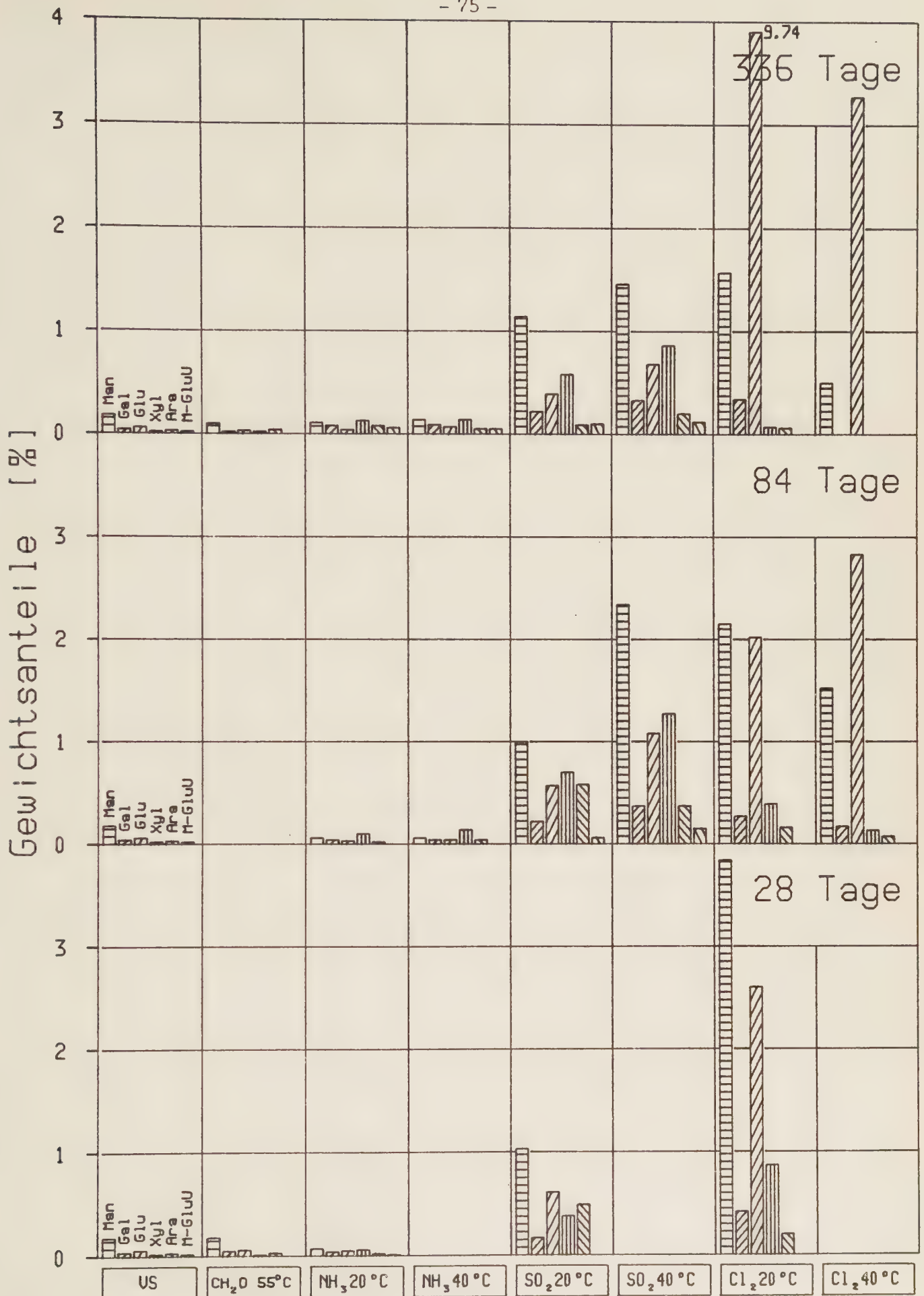


Abb. 4.23: Zuckerzusammensetzung des Kaltwasser-Extraktes (siehe Tabelle 4.10)

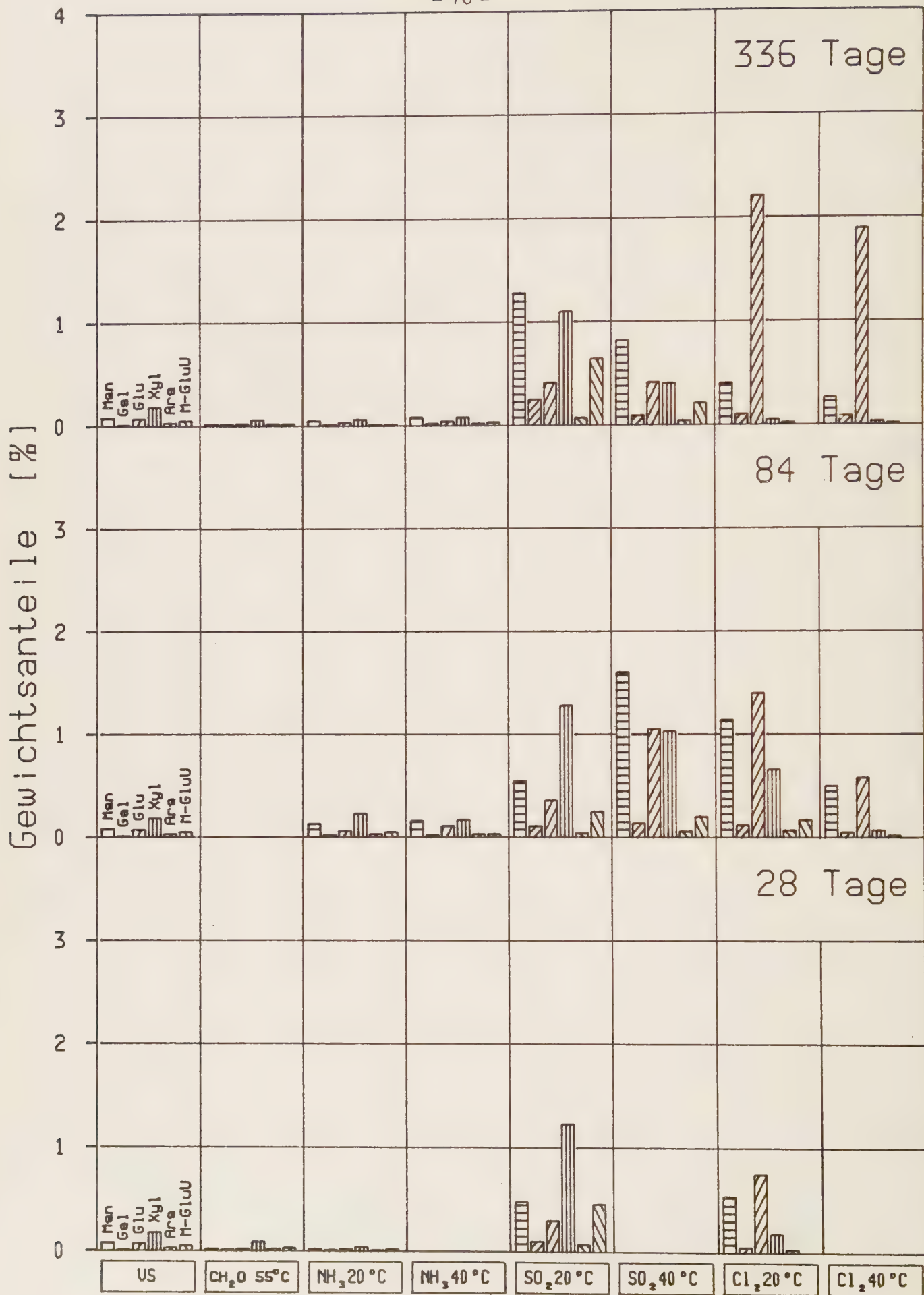


Abb. 4.24: Zuckerzusammensetzung des Alkali-Extraktes (siehe Tabelle 4.10)

4.5.2 Vergleich der extrahierten Holzsubstanzen (H, HKW, HEB, HA)

Die in Tabelle 4.11 aufgeführten Werte für Cellulose, Mannan und Xylan der unbehandelten Probe stimmen mit den in der Literatur genannten Werten weitgehend überein (Timell 1967, Fengel und Wegener 1979). Außerdem bestätigte sich, daß durch Wasser in erster Linie Mannan (ca. 1,6 %) und durch Alkali-Lösungen hauptsächlich Xylan (ca. 1,5 %) ausgelöst wird (Abb. 4.28 bzw. 4.29). Die Werte (1,6 bzw. 1,5 %) liegen jedoch im Vergleich zu den Kaltwasser- bzw. Alkali-Extrakt-Anteilen (Tab. 4.12) etwas zu hoch. Die in der Literatur angegebenen Verhältnisse für die Einzelzucker in den ausgelösten Polysacchariden konnten nur teilweise gefunden werden (Tab. 4.10) (Adams 1957, Fengel 1966a, Timell 1967).

Wie stark verschiedene Zucker und Polysaccharide durch die Behandlung mit aggressiven Chemikalien abgebaut und durch die Extraktion ausgelöst werden, zeigen die Abbildungen 4.20 – 4.29. Dabei kann eine kontinuierliche Abnahme der Mannose und Xylose bzw. des Mannans und Xylans in der Reihenfolge CH_2O , NH_3 , SO_2 , Cl_2 beobachtet werden. Im nichtextrahierten Holz kann nur bei den Chlor-Proben ein Abbau der Polyosen und der Cellulose beobachtet werden (Abb. 4.25). Besonders bei höherer Temperatur (40°C) wird Xylan und Mannan ganz, die Cellulose zu etwa 60 % abgebaut (Abb. 4.25).

Die Differenzen H-HKW bzw. HKW-HA in Tabelle 4.12 und Abbildung 4.30 zeigen, daß durch die Behandlung mit Formaldehyd im Vergleich zu den unbehandelten Proben etwas mehr wasserlösliches Xylan bzw. alkalilösliches Mannan abgebaut und dadurch löslich wird; insgesamt werden etwa 7 % der Polyosen extrahiert.

Durch die Behandlung mit Ammoniak wird ein großer Teil der Polyosen alkalilöslich. Vergleicht man jedoch die Summe, Polyosen + Lignin (Tab. 4.12; 14,1 bzw. 11,5), mit den Alkali-Extrakt-Anteilen (1,0 bzw. 1,3) erkennt man, daß die Verluste (Polyosen + Lignin) um den Faktor 10 über den Extrakt-Anteilen liegen (Tab. 4.12). In geringem Umfang zeigt sich dies auch bei den Formaldehyd-Proben (Abb. 4.30).

Die Glucose- bzw. Cellulosewerte einiger Formaldehyd- und Ammoniak-Proben sind nach der Kaltwasser- (z. B. CH_2O 55°C 28 T; NH_3 20°C 336 T) bzw. Alkali-Extraktion

(NH_3 40°C 336 T) erheblich niedriger als im unbehandelten Holz (Abb. 4.21 bzw. 4.22); es ergeben sich Verluste (Tab. 4.12 und Abb. 4.30), die über den Extrakt-Anteilen liegen (NH_3 20°C 336 T). In den Extrakten dieser Proben findet man, wenn überhaupt, nur sehr wenig ausgelöste Cellulose (Abb. 4.28 und 4.29). Bei der Kaltwasser-Extraktion wird im Verhältnis zur Mannose sehr viel Galactose (Tab. 4.10 unten) ausgelöst, die im Kaltwasser-Extrakt gefunden wird (Tab. 4.10). Bei den Formaldehyd- und Ammoniak-Proben fielen in den Hydrolysaten der alkaliextrahierten Holzsubstanz die hohen Oligosaccharid-Anteile (bis zu 4 %) auf, die nach noch intensiverer Hydrolyse (— 6.) abnahmen.

Die hohen Celluloseverluste bei den Schwefeldioxid-Proben (Tab. 4.12; 9,1 und 6,7) können aufgrund der Celluloseanteile im Kaltwasser- bzw. Alkali-Extrakt (Tab. 4.10) zum Teil durch hydrolytischen Abbau erklärt werden. Andererseits könnte durch Kondensation des Lignins, eventuell zusammen mit den Abbauprodukten, ein "schützen-der Effekt" hervorgerufen werden, wodurch die Totalhydrolyse der Polysaccharide erschwert werden könnte. Neben Cellulose werden etwa 10 – 15 % der Polyosen (max. 15 %) abgebaut und extrahiert; der überwiegende Teil ist wasserlöslich.

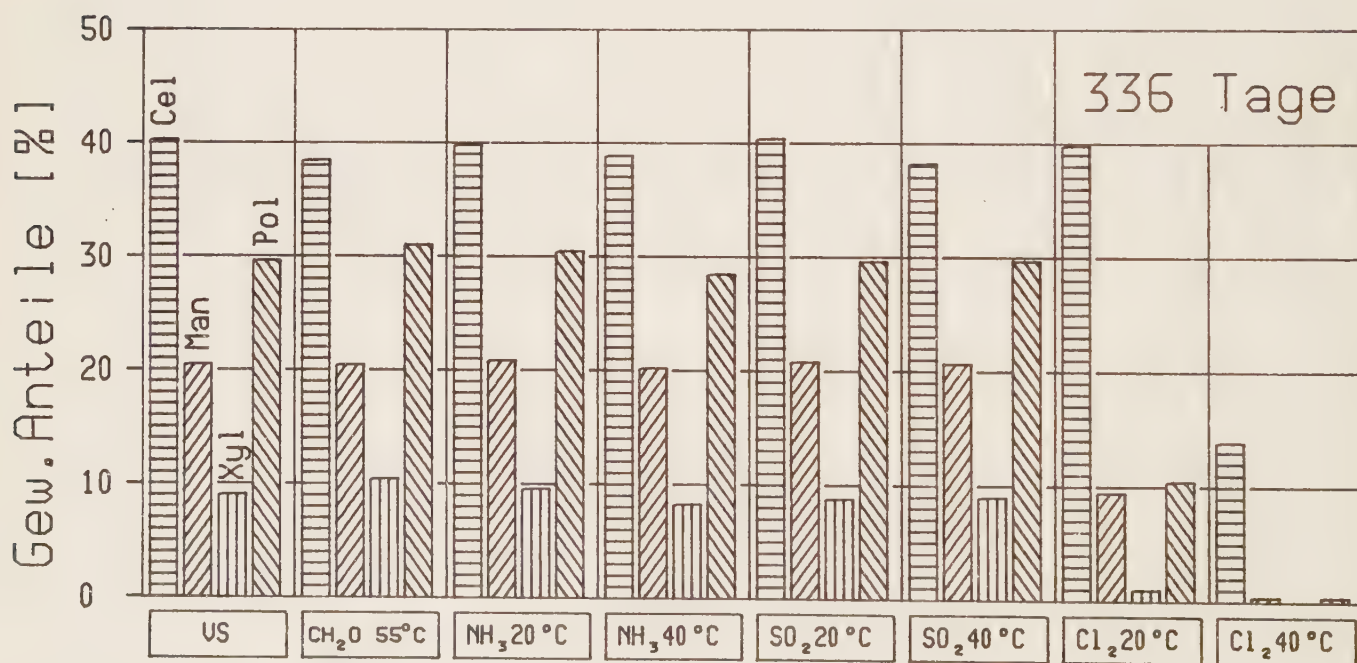


Abb. 4.25: Anteile von Cellulose, Mannan, Xylan und Polyosen im Holz vor den Extraktionen (siehe Tab. 4.11)

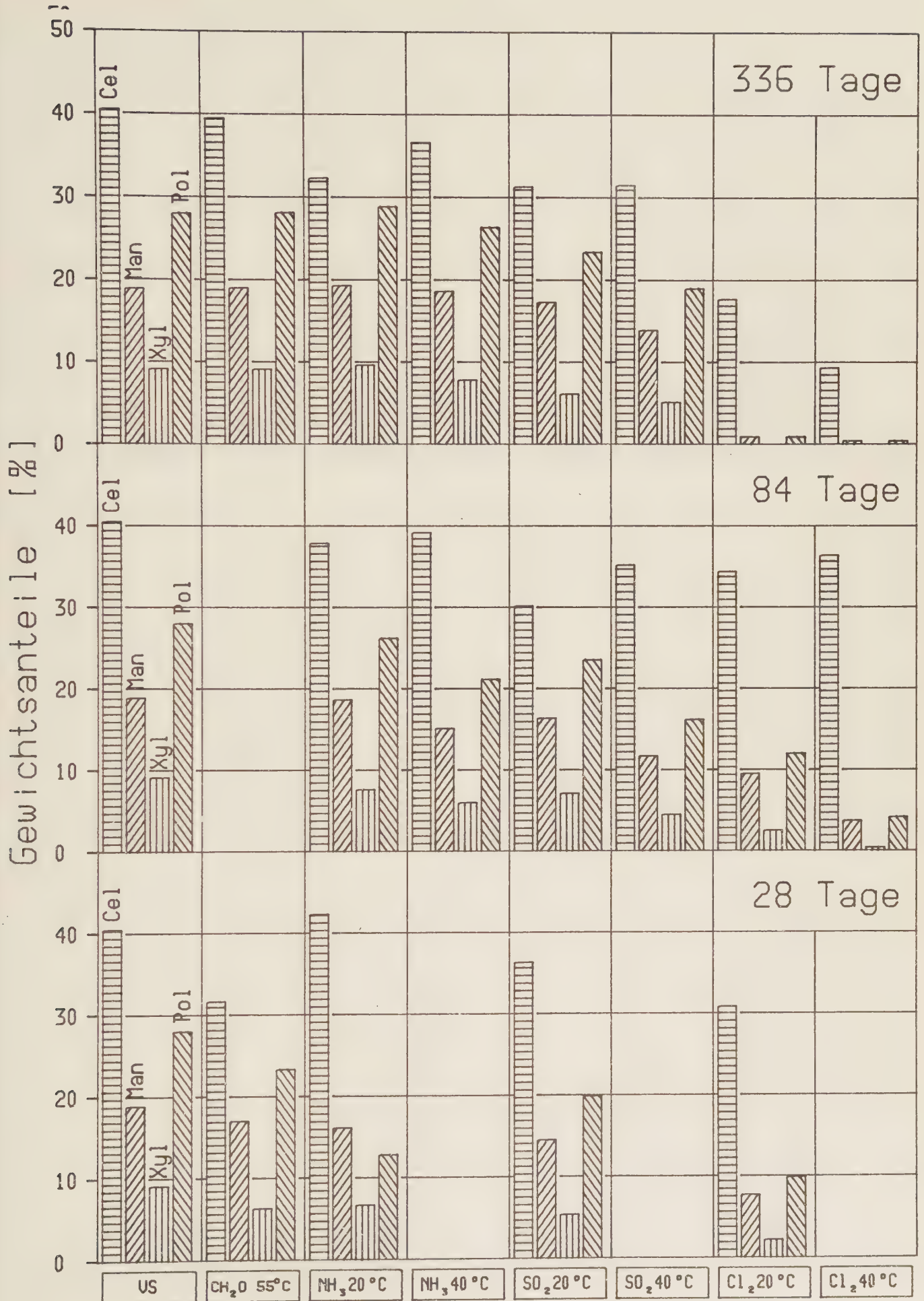


Abb. 4.26: Anteile von Cellulose, Mannan, Xylan und Polyosen im Holz nach der Kaltwasser-Extraktion (siehe Tabelle 4.11)

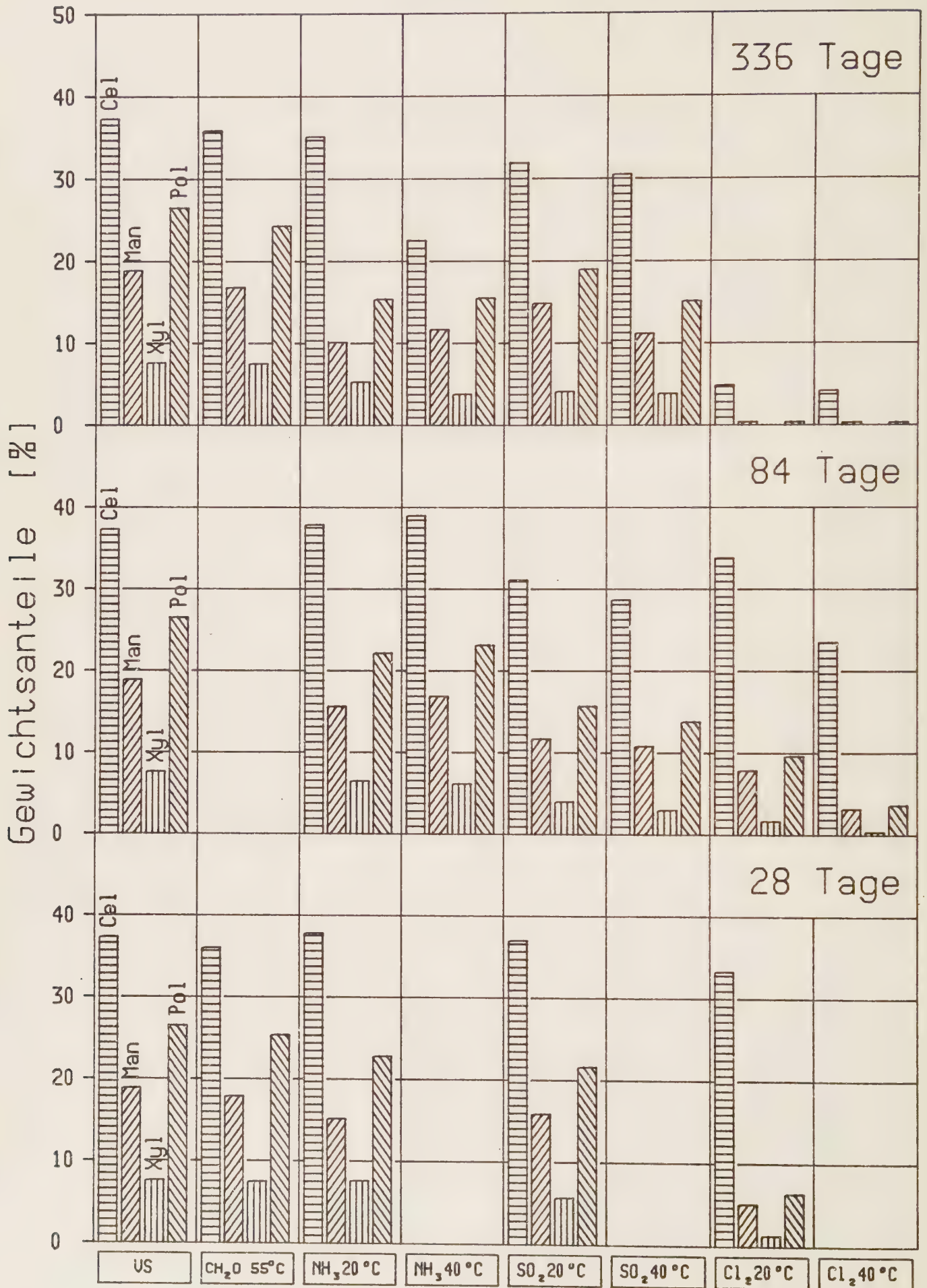


Abb. 4.27: Anteile von Cellulose, Mannan, Xylan und Polyosen im Holz nach der Kaltwasser-, Ethanol-Benzol- und Alkali-Extraktion (siehe Tabelle 4.11)

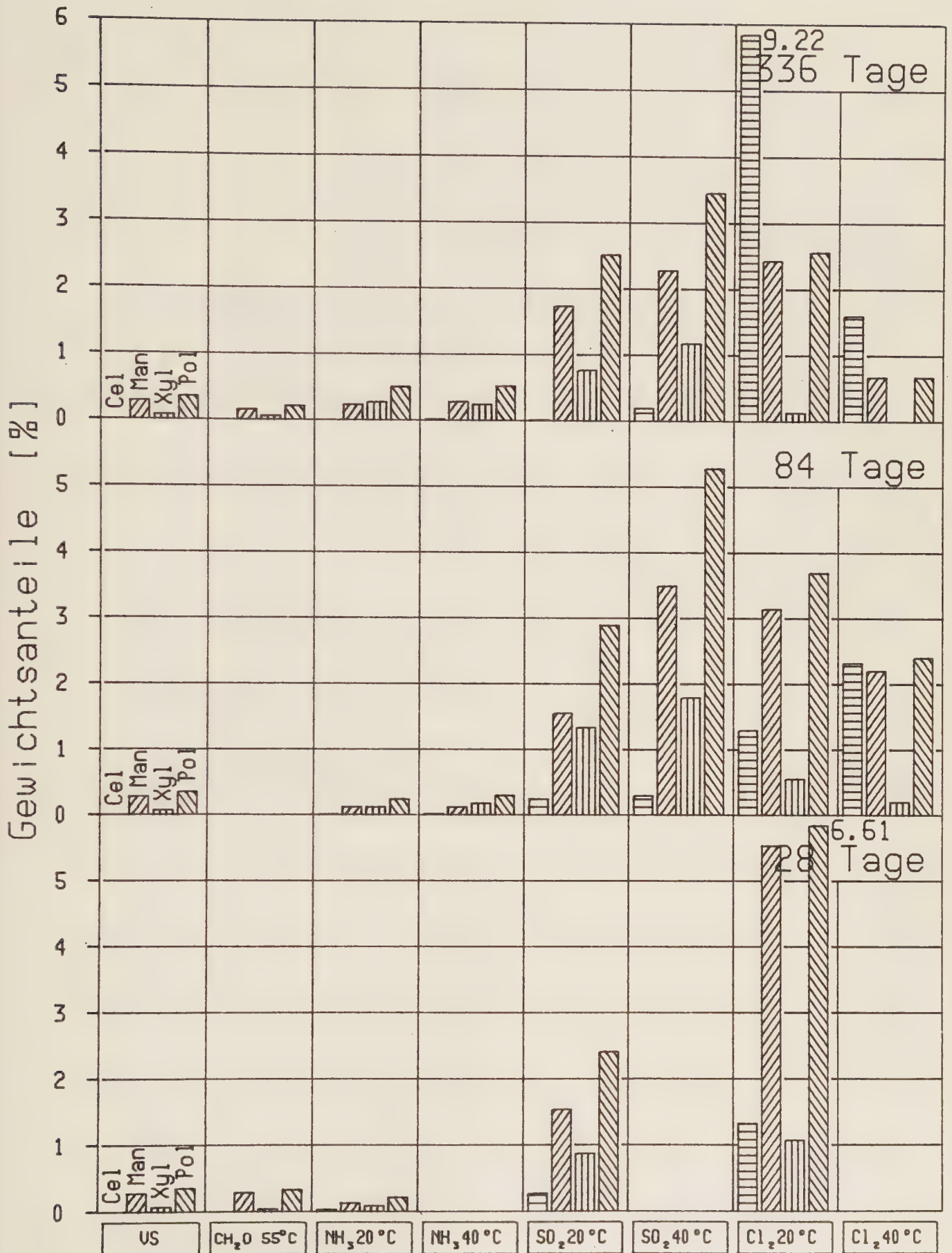


Abb. 4.28: Anteile von Cellulose, Mannan, Xylan und Polyosen im Kaltwasser-Extrakt (siehe Tabelle 4.11)

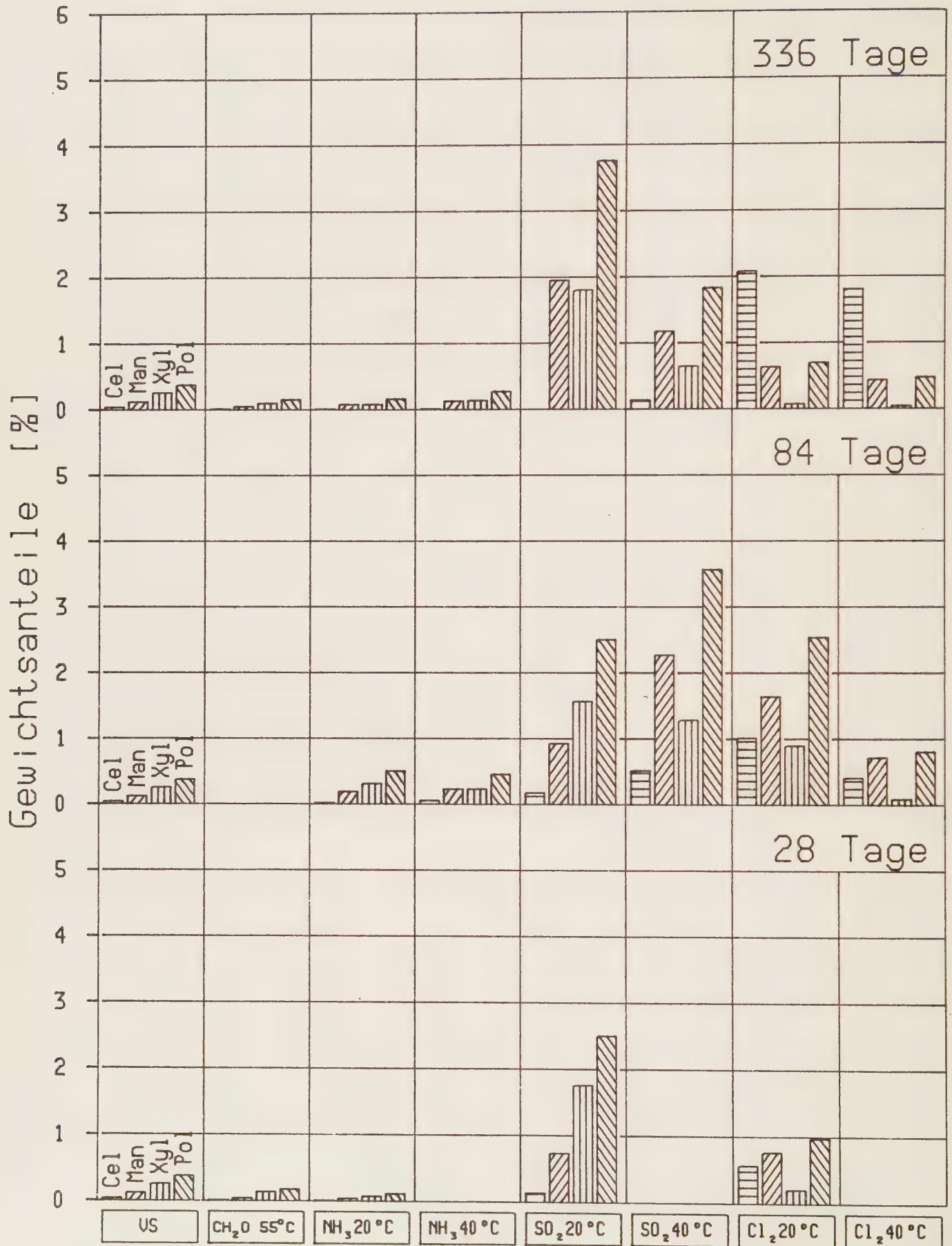


Abb. 4.29: Anteile von Cellulose, Mannan, Xylan und Polyosen im Alkali-Extrakt
(siehe Tabelle 4.11)

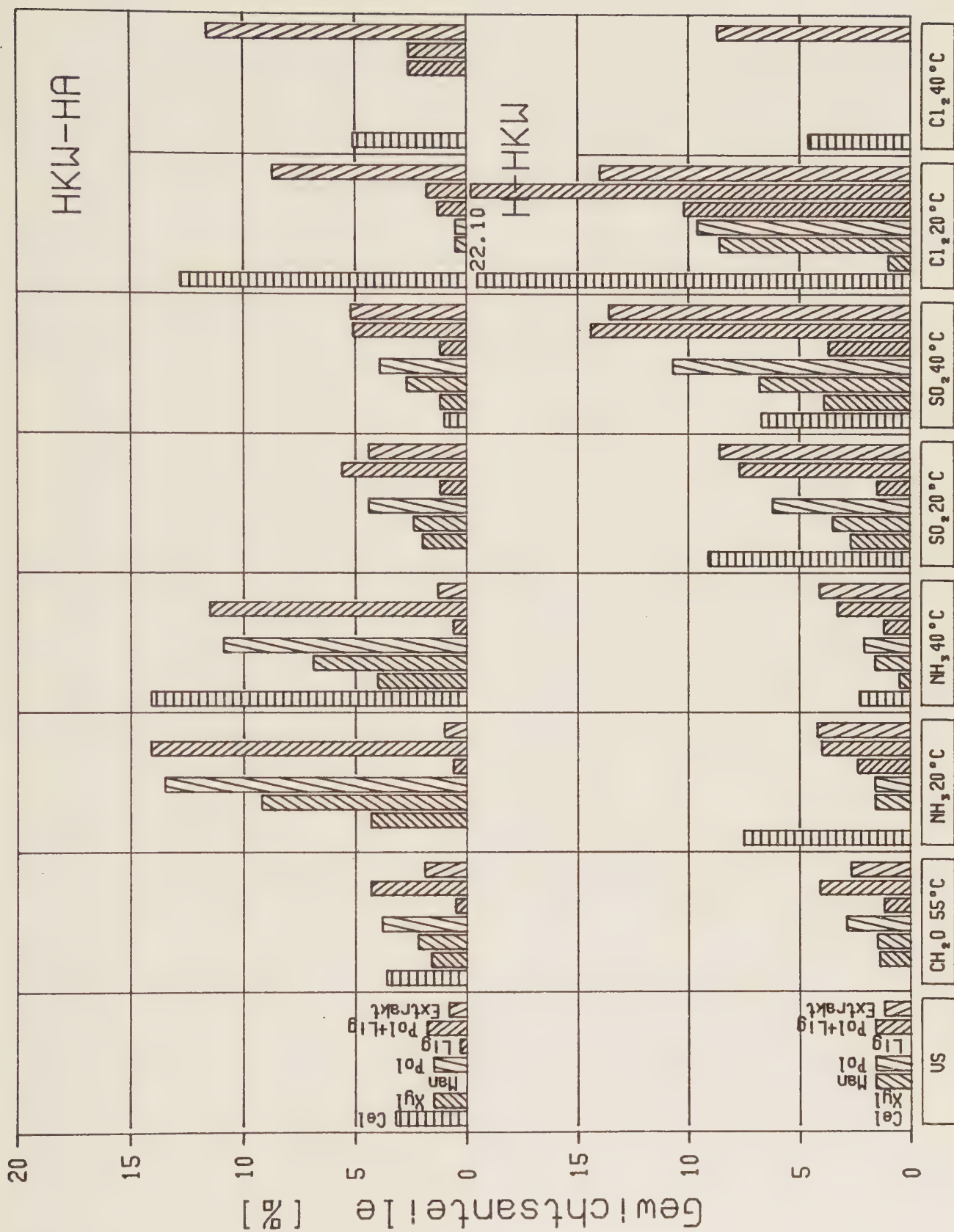


Abb. 4.30: Verluste an Cellulose, Xylan, Mannan, Polyosen und Lignin, die sich aus der Differenz H - HKW bzw. HKW - HA ergeben (siehe Tabelle 4.12)

Bei der Kaltwasser-Extraktion wird im Vergleich zum Mannan mehr Xylan ausgelöst (Tab. 4.12). Dieses Xylan enthält einen verhältnismäßig hohen Anteil Arabinose (0,8 %) und 4-O-Methylglucuronsäure (0,8 %), was durch eine bevorzugte Abspaltung dieser Zucker erklärt werden könnte (Tab. 4.10). Die Summen aus Polyosen + Lignin (= Verluste) stimmen mit den Extrakt-Anteilen in etwa überein.

Die Behandlung mit Chlor führt zu einem starken Abbau der Polysaccharide, so daß im nichtextrahierten Holz bei den Proben 336 T nur noch 10,5 bzw. 0,4 % Polyosen und 39,8 bzw. 13,9 % Cellulose gefunden werden (Tab. 4.11, Abb. 4.25). Durch die Kaltwasser-Extraktion werden bis auf einen kleinen Rest fast alle Polyosen ausgelöst. Nach der Alkali-Extraktion verbleiben im Holz noch ca. 4 – 5 % Cellulose.

Nimmt man z.B. Probe Cl₂ 20°C 336T und zählt Cellulose, Polyosen und Lignin (Tab. 4.12) nach der Alkali-Extraktion zusammen, so kommt man auf einen Wert von etwa 13 % (4,9 + 0,4 + 7,7); das würde bedeuten, daß 87 % der ursprünglich vorhandenen Holzsubstanz mit den angewandten Analysenverfahren im Holz nicht mehr gefunden werden können. Die Extrakt-Anteile (Tab. 4.2) zeigen jedoch, daß bei den betreffenden Proben nur 48,4 % der Holzsubstanz abgebaut und ausgelöst wurde. Die Verluste an Polyosen + Lignin liegen bei der Kaltwasser- und Alkali-Extraktion über dem Kaltwasser- bzw. Alkali-Extrakt-Anteil, vor allem, wenn die Celluloseverluste mitgerechnet werden (Tab. 4.12).

Während die Temperaturerhöhung von 20°C auf 40°C bei den Ammoniak-Proben keinen Einfluß hatte, ist er bei den Schwefeldioxid-Proben erkennbar. Zu einem verstärkten Abbau führt die erhöhte Temperatur bei den Chlor-Proben.

Die für die Behandlungsarten typischen Veränderungen zeigen sich bereits nach 28 Tagen. Mit zunehmender Behandlungsdauer erfolgt, insbesondere bei den Chlor-Proben, ein weiterer Abbau der Polysaccharide, wobei bei manchen Proben die hohe Gaskonzentration während des Versuchs (Tab. 4.1) der Grund für einen stärkeren Abbau sein kann (→ 4.3).

4.5.3 Vergleich der Extrakte

Zucker- und Polysaccharid-Anteile der Extrakte werden in Tabelle 4.10 bzw. 4.11 zusammengefaßt und in den Abbildungen 4.23 und 4.24 bzw. 4.28 und 4.29 dargestellt. Die Zucker- und auch die Polysaccharid-Anteile der Extrakte sollten etwa den Differenzen aus H-HKW bzw. HKW-HA entsprechen (Tab. 4.12). Da dies nur bei den Schwefeldioxid-Proben annähernd zutrifft, ist anzunehmen, daß die abgebauten Poly- oder Monosaccharide durch die Behandlung, vielleicht zusätzlich noch durch die Hydrolyse, weiter abgebaut werden. Die Zuckerwerte und Polysaccharid-Anteile der Extrakte werden deshalb nicht für quantitative Betrachtungen herangezogen.

Die Behandlung mit Formaldehyd führte sowohl im Kaltwasser-Extrakt wie auch im Alkali-Extrakt zu keinen nennenswerten Veränderungen in den Polysaccharidzusammensetzungen. Die Begasung mit Ammoniak bewirkte einen geringen Rückgang der Mannose- bzw. Mannanwerte und einen leichten Anstieg der Xylose- bzw. Xylanwerte im Kaltwasser-Extrakt (Abb. 4.23 und Abb. 4.28). Im Alkali-Extrakt konnten die aus der Differenz HKW-HA zu erwartenden Zucker bzw. Polyosen (Tab. 4.11 und 4.12) nicht gefunden werden. Noch deutlicher wird das Defizit bei den Chlor-Proben, wie der Vergleich der Polysaccharidverluste der Differenz H-HKW der Probe Cl₂ 20°C 336 T (Polyosen + Cellulose = 31,7 %) mit dem Kaltwasser-Extrakt-Anteil (14,0 %) (Tab. 4.12) zeigt.

Obwohl durch die Chlor-Behandlung im Vergleich zu den Schwefeldioxid-Proben bedeutend mehr Extrakt-Anteile löslich werden, findet man in den Extrakten, abgesehen von der Glucose, weniger Zucker-Anteile. Oxidative Veränderungen der Zucker, wie sie in Abschnitt 3 beschrieben wurden, könnten ein Grund dafür sein; insbesondere die Zuckerbausteine des Xylans werden anscheinend stark abgebaut.

Durch die Behandlung mit Schwefeldioxid kommt es hauptsächlich zur Spaltung glycosidischer Bindungen; ein starker Abbau der Monosaccharide kann nicht beobachtet werden. Die hohen Arabinosewerte im Kaltwasser-Extrakt und die hohen 4-O-Methylglucuronsäurewerte im Alkali-Extrakt wurden bereits in Abschnitt 4.5.2 erwähnt.

4.5.4 Direkte Nitrierung der Holzproben nach der Alkali-Extraktion und anschließende Bestimmung des Polymerisationsgrades (DP)

Um den Einfluß der verschiedenen Behandlungsarten auf die Cellulose zu ermitteln, wurde durch die indirekte Methode der Viskositätsmessung der Durchschnittspolymerisationsgrad (DP) bestimmt.

Über den Polymerisationsgrad der Cellulose in Hölzern liegen zahlreiche Arbeiten vor, eine neuere Zusammenfassung der Literatur wurde von Gruber und Gruber (1981) veröffentlicht.

Der durchschnittliche Polymerisationsgrad der Cellulose hängt unter anderem von den Isolierungs- und Meßmethoden ab. Besonders durch die Delignifizierung und Alkali-Extraktion wird die Cellulose beträchtlich abgebaut. Doch auch bei dem als schonendsten angesehenen Verfahren, der direkten Nitrierung und Herauslösung des Cellulosenitrats, beeinflussen Versuchsbedingungen und -dauer den viskosimetrisch ermittelten Polymerisationsgrad (Garves 1976, Poller und Patscheke 1979, Patscheke und Poller 1980). So ermittelte Timell (1955) für Fichtencellulose (*Picea glauca*) einen DP von 4000, zwei Jahre später wurde mit der gleichen Methode, nur mit höherer Probenmenge, ein DP von 9250 gefunden (Timell 1957). Bedeutend niedrigere Werte für Black spruce (2200) wurden von Heuser und Jörgensen (1951) ermittelt.

Garves (1976) nannte folgende Faktoren, die bei der Beurteilung von DP-Werten beachtet werden sollten:

- Ein Abbau der Cellulose vom nativen Zustand bis zur viskosimetrischen Messung ist nie auszuschließen. Darüber hinaus ist das Ausmaß der DP-Verringerung stark vom Aufschlußverfahren abhängig.
- Der schließlich in Lösung gebrachte und gemessene Anteil des Holzes ist geringer als der ursprünglich vorliegende Cellulosegehalt des betreffenden Präparats. Der DP der gemessenen Cellulosefraktion ist dann nicht notwendig repräsentativ für die insgesamt vorhandene Cellulose.
- Für die Umrechnung der Grenzviskositätszahl in den DP nach der Staudinger-Mark-Houwink-Gleichung besteht für jedes System eine ganze Reihe verschiedener, empirisch abgeleiteter Vorschläge für die Werte der beiden Konstanten. Um vergleichbare Werte zu erhalten, sollte stets die gleiche Formel verwendet werden.

Besonders die im zweiten Punkt gemachten Aussagen konnten bestätigt werden. Die Nitrate lösten sich nach 16 Stunden Schütteln in Butylacetat nur unvollständig. Die unlöslichen Rückstände wurden daher abzentrifugiert und bei der Berechnung der Konzentration berücksichtigt. Die Rückstände, die neben Mannose auch Xylose und Arabinose enthielten, konnten aus Zeitgründen nicht näher untersucht werden.

Durch Denitrierung (Timell 1955), Intensiv-Hydrolyse (Fengel und Wegener 1979) und Zuckeranalyse einiger Cellulosenitrate wurde festgestellt, daß im Nitrat neben Glucose bis zu 6 % Mannose, in geringen Mengen auch Galactose, Xylose und Arabinose vorkommen. Snyder und Timell (1955) kamen zu ähnlichen Ergebnissen, bestimmten jedoch papierchromatographisch nur geringe Mengen Mannose, die nicht berücksichtigt wurden. Die eigenen Ergebnisse zeigen, daß das Mannan der Fichte zumindest teilweise eng mit der Cellulose assoziiert sein könnte und dadurch im Cellulosenitrat enthalten ist. Beim Lösen der Cellulosenitrate in Butylacetat zeigt sich oft eine starke gelbe Verfärbung, die wahrscheinlich von Ligninresten herrührt. Sowohl die Polyosen- als auch die Lignin-Anteile dürften einen Einfluß auf den DP haben.

Um eine nochmalige Einwirkung von Chlor (Delignifizierung) und starken Alkalien auf die bereits behandelten Proben zu vermeiden, wurden die extrahierten Holzproben (HA) mit dem von Alexander und Mitchell (1949) beschriebenen Nitrierungsgemisch behandelt und nach Goring und Timell (1960) aufgearbeitet (→ 6). Zur Viskositätsmessung wurden die Nitrate in Butylacetat gelöst. Aufgrund der großen Probenanzahl wurde zunächst nur in einigen Nitraten der Stickstoffgehalt bestimmt. Der Stickstoffgehalt des Cellulosenitrats wurde deshalb bei der Berechnung nicht berücksichtigt (Lindsley und Frank 1953). Die Berechnung der Grenzviskositätszahl erfolgte nach Schulz und Blaschke (1941). Zur Umrechnung der Grenzviskositätszahl in den DP wurde die von Philipp und Linow (1965) angegebene Formel verwendet.

In Tabelle 4.13 werden die Variationskoeffizienten (V) und die Mittelwerte der Grenzviskositätszahlen (η), DP-Werte und Rückstände (R) zusammengefaßt. Die hohen Variationskoeffizienten der DP-Werte unterstreichen die bereits erwähnte schlechte Reproduzierbarkeit der Methode, die auch von Timell (1957) angedeutet wurde. Die Variationskoeffizienten der Rückstände liegen durchwegs am höchsten, d.h. die nitrirten Celluloseproben lösten sich sehr unterschiedlich; wahrscheinlich ist dies auch ein Grund für die große Streuung der DP-Werte.

Tabelle 4.13: Grenzviskositätszahlen, DP-Werte und Rückstände
(oben: VS, CH₂O, NH₃; unten: SO₂, Cl₂)

Art der Behandlung	VS			CH ₂ O 55°C 28T			CH ₂ O 55°C 336T			NH ₃ 20°C 28T			NH ₃ 20°C 336T			NH ₃ 40°C 336T		
	η ml/g	DP	R %	η ml/g	DP	R %	η ml/g	DP	R %	η ml/g	DP	R %	η ml/g	DP	R %	η ml/g	DP	R %
	1,56	2137	5	1,46	2000	45	1,59	2178	9	2,81	3849	18	1,97	2699	10	1,73	2370	15
	1,27	1740	15	1,71	2342	14	1,85	2534	19	2,71	3712	24	1,88	2575	7	1,97	2699	2
	1,33	1822	19	1,48	2027	17	1,69	2315	3	2,17	2973	14	1,86	2548	2	2,20	3014	39
	1,30	1781	17	1,63	2233	6	2,17	2973	47	2,35	3219	11	1,90	2603	7	1,90	2603	11
	1,82	2493	17	1,56	2137	9				2,05	2808	17			2	2,46	3370	20
	1,25	1712	13	1,47	2014	49				2,09	2863	3				2,09	2863	38
	1,21	1658	22													2,41	3301	16
	1,42	1945	23															
	1,76	2411	36															
	1,98	2712	14															
	2,13	2910	27															
Anzahl der Messungen		11			6			4			6			4			7	
Min.- Wert	1,21	1658	5	1,46	2000	6	1,59	2178	3	2,05	2808	3	1,86	2548	2	1,73	2370	2
Max.-	2,13	2910	36	1,71	2341	49	2,17	2973	47	2,81	3849	24	1,97	2699	10	2,46	3370	39
Mittelwert	1,55	2120	18,9	1,55	2125	23,3	1,83	2500	19,5	2,36	3237	14,5	1,90	2606	6,5	2,11	2889	20,1
Variationskoeffizient		20,9	42,9		6,53	80,4		13,9	99,9		13,8	49,1		2,52	51,0		12,7	68,2
	2100			2125			2500			3250			2600			2900		

Art der Behandlung	SO ₂ 20°C 28T			SO ₂ 20°C 336T			SO ₂ 40°C 336T			Cl ₂ 20°C 28T			Cl ₂ 20°C 336T			Cl ₂ 40°C 336T		
	η ml/g	DP	R %	η ml/g	DP	R %	η ml/g	DP	R %	η ml/g	DP	R %	η ml/g	DP	R %	η ml/g	DP	R %
	1,18	1616	30	0,90	1233	20	2,79	3822	58	0,98	1342	14	0,07	96	56	0,20	274	31
	0,83	1137	24	1,39	1904	53	2,26	3096	48	0,94	1288	8	0,02	27	41	0,11	151	36
	0,73	1000	23	2,16	2959	50	1,32	1808	48	1,00	1370	8	0,56	767	37			
	0,95	1301	31	1,26	1726	55	1,96	2685	12	1,01	1384	13	0,12	164	30			
	1,16	1589	39				2,28	3123	50				0,67	918	69			
							1,57	2151	10				0,38	521	55			
							2,26	3096	44									
Anzahl der Messungen		5			4			8			4			6			2	
Min.- Wert	0,73	1000	23	0,90	1233	20	1,32	1808	9	0,94	1288	8	0,02	27	30	0,11	151	31
Max.-	1,18	1616	39	2,16	2959	55	2,79	3822	58	1,01	1384	14	0,67	918	69	0,20	274	36
Mittelwert	0,97	1329	29,4	1,43	1956	44,5	1,99	2730	34,9	0,98	1346	10,8	0,30	416	48,0	0,16	213	33,5
Variationskoeffizient		20,5	21,9		37,2	37,0		25,0	59,4		3,15	29,8		90,3	30,2		40,9	10,6
	1350			1950			2750			1350			400			200		

Ein direkter Zusammenhang zwischen Rückstand und DP-Wert konnte nicht gefunden werden. – Relativ hohe Rückstände ergaben sich bei den Schwefeldioxid- und Chlor-Proben.

Der DP der unbehandelten Proben (2100) liegt unter den von Timell (1957) und Garves (1976) angegebenen Werten. In etwa stimmt er mit den von Heuser und Jörgensen (1951) ermittelten Werten überein. Die Formaldehyd-Behandlung führt nach 336 Tagen zu einem Anstieg (ca. 20 %) des DP's, was mit Vernetzungsreaktionen (→ 3.3) erklärt werden kann. Bei den Ammoniak-Proben zeigt sich bereits nach 28 Tagen im Vergleich zu den unbehandelten Proben ein Anstieg des DP's um ca. 50 %. Nach 336-tägiger Behandlung sinkt der DP wieder um 17 % (bei 40°C) bzw. 31 % (bei 20°C), liegt jedoch immer noch über dem der unbehandelten Proben. Da durch die Ammoniak-Behandlung im Vergleich zu den unbehandelten Proben nur etwas mehr Polysaccharid-Anteile abgebaut und ausgelöst werden, dürften auch bei den Ammoniak-Proben Veränderungen im kristallinen Bereich für den starken Anstieg des DP's verantwortlich sein.

Im Gegensatz zu den Ammoniak-Proben führt die Behandlung mit Schwefeldioxid bereits nach 28 Tagen zu einem starken Abfall des DP's um etwa 35 %. Nach einer Behandlungsdauer von 336 Tagen steigt der DP wieder auf 1950 (20°C 336T) bzw. 2750 (40°C 336T). Während der Abfall wahrscheinlich durch Hydrolyse glycosidischer Bindungen zustande kommt, könnte der nachträgliche Anstieg des DP's bei den Proben 20°C 336T und 40°C 336T mit der Auslösung abgebauter Polyosen- und auch Cellulosebruchstücke zusammenhängen. Darauf deuten die relativ niedrigen Mannose-Anteile im denitrierten Cellulosenitrat hin.

Bei den Chlor-Proben zeigt sich, wie bei den Schwefeldioxid-Proben, bereits nach 28 Tagen ein starker Abfall des DP's, der mit zunehmender Behandlungsdauer und steigender Temperatur bis auf 200 zurückgeht.

4.6 Lignin

4.6.1 Allgemeines

Bei der quantitativen Ligninbestimmung können grundsätzlich drei Wege beschritten werden:

- die gravimetrische Bestimmung von Lignin als Säurelignin nach Totalhydrolyse der Polysaccharide;
 - spektroskopische Methoden;
 - die Bestimmung funktioneller Gruppen des Lignins und anschließende Berechnung.
- Die Vor- und Nachteile der einzelnen Methoden sollen hier nur kurz angedeutet werden. – Zur ersten Methode ist zu bemerken, daß bei abgebautem Lignin, wie es bei chemischer Behandlung des Holzes entsteht, unterschiedliche Ligninanteile löslich werden. Ähnliches gilt für die Rückstände der Hydrolyse mit Trifluoressigsäure (TFE Lignin) (Wegener und Fengel 1979). Ein zusätzlicher Nachteil dieser gravimetrischen Bestimmung liegt darin, daß relativ große Probenmengen benötigt werden.

Die spektroskopischen Methoden bieten den Vorteil, daß die Substanz bei den meisten Verfahren nicht zerstört wird, und mit relativ geringen Substanzmengen gearbeitet werden kann. Zur Quantifizierung des Lignins und seiner funktionellen Gruppen wurden die unterschiedlichsten spektroskopischen Verfahren herangezogen, insbesondere die UV-, IR-, Fluoreszenz-, ^1H -NMR- und ^{13}C -NMR-Spektroskopie (Feckl 1981, Goring 1981, Lundquist 1981, Robert und Gagnaire 1981). Auf die Problematik der einzelnen Verfahren kann hier nicht eingegangen werden. Bei der Auswertung der Spektren ergeben sich bei den meisten der oben genannten Methoden noch Probleme.

Die Bestimmung des Ligninanteils mit Hilfe der funktionellen Gruppen, insbesondere über den Methoxyl-Gehalt, gewann in den letzten Jahren aufgrund verbesserter Analysenmethoden wieder an Bedeutung. So modifizierten Hardell et al. (1980) die Methoxyl-Bestimmung nach Zeisel (Vieböck und Schwappach 1930), indem sie das Methyl-iodid gaschromatographisch bestimmten und dadurch die Probenmenge auf 0,1 mg senken konnten. Bei der Umrechnung von Methoxylgehalt auf Lignin wurde der Methoxylgehalt der Polysaccharide nicht berücksichtigt.

4.6.2 Gaschromatographische Bestimmung von Methyliodid

In der vorliegenden Arbeit wurden die modifizierten Methoxylbestimmungsmethoden von Hardell et al. (1980) und Glasser (1981) angewendet, die gegenüber der Methode von Vieböck und Schwappach (1930) den bereits genannten Vorteil der geringeren Einwaage und der kürzeren Analysenzeit haben. Da beide Methoden oft zu hohe und nicht reproduzierbare Ergebnisse lieferten, wurden neue Chemikalien beim Aufschluß sowie andere Chromatographiebedingungen getestet. An Stelle von Toluol bzw. Chloroform wurde Xylol als höhersiedendes Lösungsmittel verwendet, um mit einer Ofentemperatur des Gaschromatographen von 60°C arbeiten zu können, da die Temperatur bei 40°C nicht konstant war. Die Zugabe des Lösungsmittels erfolgte zusammen mit Iodwasserstoffsäure, damit das während der Reaktion entstehende Methyliodid von der Lösungsmittelschicht sofort aufgenommen werden konnte. Als interner Standard wurde zuerst Dichlorethan verwendet, das jedoch vom Lösungsmittel nicht vollständig getrennt wurde. Das anschließend verwendete Pentan kommt gut getrennt vor dem Methyliodid bzw. Ethyliodid (Abb. 4.31).

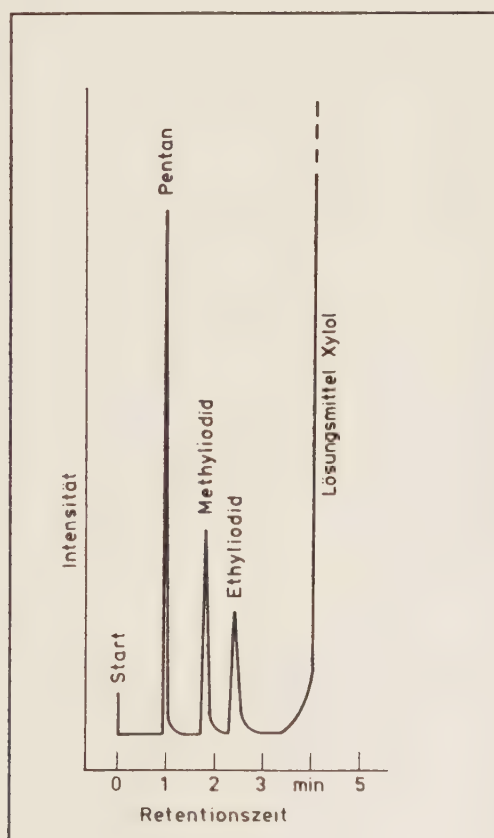


Abb. 4.31: Trennung von Methyl-, Ethyliodid und Pentan (IS) in Xylol, Säule
3 % OV 17 (→ 6)

Pentan ist jedoch sehr niedrig-siedend (36°C), diffundiert bei einer Ofentemperatur von 60°C sehr schnell durch die Säule (OV-17) und erfordert dadurch eine schnelle Umsetzung der Detektorsignale.

Zusätzlich zu den nicht konstanten Ofentemperaturen könnten die Trägheit des Elektrometers und eventuell auch des Integrators für die nicht reproduzierbaren Ergebnisse verantwortlich sein. Neuere Gaschromatographie-Techniken lassen reproduzierbare Ergebnisse erwarten. In Abschnitt 6 wird eine modifizierte Arbeitsvorschrift aufgezeigt, die mit Vanillin und MWL-Fichte zu den am besten reproduzierbaren Ergebnissen führte.

5.6.3 Methoxylgehalte und berechnete Ligninanteile

Die Bestimmung der in Tabelle 4.14 aufgeführten Methoxylgehalte erfolgte schließlich nach der Methode von Vieböck und Schwappach (1930) in einer etwas abgeänderten Versuchsanordnung (Fengel und Przyklenk 1970). Die gemessenen Werte wurden auf atro Holz umgerechnet und aus diesen unter Berücksichtigung des Methoxyl-Gehaltes der Methylglucuronsäure (Tab. 4.9) die Ligninanteile nach folgender Formel errechnet:

$$L \% = \frac{OMe \% - (MGluU \times \frac{31}{207})}{0,156}$$

Als mittlerer Methoxylgehalt des Fichtenlignins wurde der von Freudenberg (1968) angegebene Wert von 15,6 % benutzt, der in Testversuchen, unter Annahme von 3 % Polysaccharidanteilen im Lignin, bestimmt werden konnte. Ein möglicher Methoxyl-Anteil des Pektins wurde vernachlässigt. In Abbildung 4.32 wird die Abnahme der Methoxylgruppen bei einigen repräsentativen Proben der jeweiligen Extraktionsstufe dargestellt.

Bei den folgenden Betrachtungen wird davon ausgegangen, daß die Abnahme der Methoxylgruppen dem Abbau von Ligninanteilen entspricht. Dies gilt auch mit Einschränkungen bei den Chlor-Proben. Die Lignin-Anteile wurden bereits zusammen mit den Polysaccharid-Anteilen in Abbildung 4.30 dargestellt.

Tabelle 4.14: Methoxylgehalte und berechnete Lignin-Anteile sowie Verluste an Methoxyl bzw. Lignin nach den Extraktionen

Art der Behandlung		VS	CH ₂ O 55°C			NH ₃ 20°C			NH ₃ 40°C			SO ₂ 20°C			SO ₂ 40°C			Cl ₂ 20°C			Cl ₂ 40°C	
Behandlungsdauer in Tagen		0	28	336	28	84	336	84	336	28	84	336	84	336	28	84	336	84	336			
Bestimmte OMe-Anteile im Holz bzw. in den Rückständen	H	4,8	4,8	5,0	4,7	4,8	4,8	4,8	4,8	4,8	4,8	4,8	4,8	4,8	2,3	3,5	3,5	2,1	1,9			
	HKW	4,9	4,9	4,9	4,6	4,6	4,6	4,7	4,8	4,9	4,8	4,9	5,0	4,8	2,7	3,7	2,1	3,1	3,4			
	HEB	4,8	4,9	4,9	4,6	4,5	4,5	4,7	4,7	5,0	5,0	5,0	5,2	5,1	2,8	4,0	2,4	3,8	2,4			
	HA	4,7	4,7	4,9	4,5	4,5	4,4	4,8	4,6	4,9	5,1	4,9	5,5	5,1	2,6	3,8	2,4	3,4	2,2			
Auf atro Holz (Ausgangssubstanz) berechnete OMe-Anteile	H	4,8	4,8	5,0	4,7	4,8	4,8	4,8	4,8	4,8	4,8	4,8	4,8	4,8	2,3	3,5	3,5	2,1	1,9			
	HKW	4,8	4,8	4,8	4,5	4,5	4,4	4,6	4,6	4,6	4,5	4,5	4,4	4,1	2,2	3,2	1,8	3,3	3,1			
	HEB	4,7	4,7	4,7	4,5	4,4	4,3	4,5	4,5	4,6	4,6	4,5	4,4	4,2	1,8	3,0	1,4	3,0	1,6			
	HA	4,6	4,5	4,6	4,4	4,3	4,1	4,6	4,3	4,4	4,5	4,2	4,3	4,0	1,4	2,5	1,2	2,5	1,2			
Differenzen (Verluste) der auf atro Holz berechneten OMe-Anteile	H - HKW	0	0	0,2	0,2	0,3	0,4	0,2	0,2	0,2	0,3	0,3	0,4	0,7	0,1	0,3	1,7	-	-			
	HKW - HEB	0,1	0,1	0,1	0	0,1	0,1	0,1	0,1	0	-	0	0	-	0,4	0,2	0,4	0,3	1,5			
	HEB - HA	0,1	0,2	0,1	0,1	0,1	0,2	-	0,2	0,2	0,1	0,3	0,1	0,2	0,4	0,5	0,2	0,5	0,4			
	Summe	0,2	0,3	0,4	0,3	0,5	0,7	0,3	0,5	0,4	0,4	0,6	0,5	0,9	3,4	2,3	3,6	2,3	3,6			
berechnetes Lignin	H	29,0	30,2			29,0			29,3		29,2			29,2		22,4			12,2			
	HKW	29,0	29,0			26,6			28,1		27,7			25,5		12,2			19,9			
	HEB	28,4	28,6			25,9			27,4		27,7			26,2		9,0			10,3			
	HA	28,1	28,1			25,3			26,8		26,5			25,0		7,7			7,7			
Differenzen (Verluste) des berechneten Lignins	H - HKW	0	1,2			2,4			1,2		1,5			3,7		10,2			-			
	HKW - HEB	0,6	0,4			0,7			0,7		0			0		3,2			9,6			
	HEB - HA	0,3	0,5			0,6			0,6		1,2			1,2		1,3			2,6			
	Summe	0,9	2,1			3,7			2,5		2,7			4,2		23,1			23,1			

Der aus dem Methoxylgehalt der unbehandelten Probe errechnete Lignin-Anteil von 29 % für Fichte (Tabelle 4.14) entspricht den in der Literatur angegebenen Werten (Fengel und Grosser 1975). Bei den unbehandelten Proben gehen durch die Kaltwasser-Extraktion keine, durch die Ethanol-Benzol- und Alkali-Extraktion jeweils 0,1 % der Methoxylgruppen in Lösung (Abb. 4.32), was insgesamt einem Lignin-Anteil von ca. 0,9 % entspricht (Tab. 4.14).

Die Behandlung mit Formaldehyd bewirkt, wahrscheinlich durch Addition von CH₂O-Molekülen (→ 3.3), einen leichten Anstieg der Methoxylgruppen (0,2 %) in der nicht-

extrahierten Holzsubstanz (336 T). Ein Anteil von 0,2 % wird bei der Kaltwasser-Extraktion wieder extrahiert (Abb. 4.32). Bei den beiden anderen Extraktionsstufen ergaben sich keine Unterschiede zu den unbehandelten Proben.

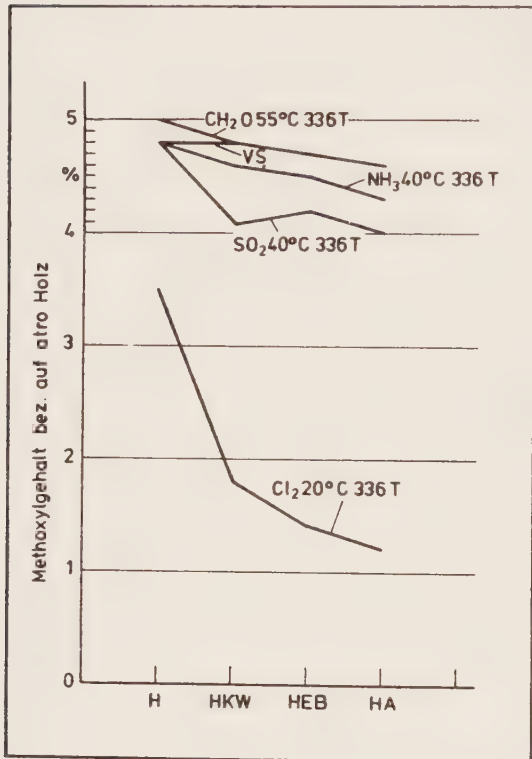


Abb. 4.32: Typische Beispiele für die Abnahme der Methoxylgruppen nach der jeweiligen Extraktion

Die Behandlung mit Ammoniak führt dazu, daß Methoxylgruppen bzw. Ligninanteile (2,4 bzw. 1,2 %) hauptsächlich wasserlöslich werden (Tab. 4.14). Durch die Ethanol-Benzol- und Alkali-Extraktion werden jeweils 0,1 – 0,2 % Methoxylgruppen extrahiert, so daß max. 0,7 % Methoxylgruppen, d.h. 3,7 % Ligninanteile durch die Ammoniak-Behandlung löslich werden (Tab. 4.14).

Durch die Begasung mit Schwefeldioxid wird etwas mehr Lignin abgebaut und dadurch löslich (max. 4,2 %). Bei den Schwefeldioxid-Proben fällt auf, daß das meiste Lignin (max. 3,7 %) bei der Kaltwasser-Extraktion extrahiert wird, während bei der Ethanol-Benzol-Extraktion keine Methoxylgruppen bzw. Ligninanteile in Lösung gehen (Tab. 4.14, Abb. 4.32). Das alkalilösliche Lignin liegt bei etwa 1 %.

Zu besonders starken Veränderungen des Lignins führt die Behandlung mit Chlor. Bereits im nichtextrahierten Holz findet man nur noch 40 – 70 % (Tab. 4.14) der ursprünglich vorhandenen Methoxylgruppen. Durch die Kaltwasser-Extraktion gehen nochmals bis zu 30 % der Methoxylgruppen in Lösung, bedeutend weniger durch die Ethanol-Benzol- (ca. 8 %) und Alkali-Extraktion (Abb. 4.14), so daß durch die drei Extraktionsstufen insgesamt zwischen 2,3 und 3,6 % der Methoxylgruppen ausgelöst werden, was einem Verlust von 23 % des Lignins entspricht.

Der höhere Methoxylgehalt nach der Kaltwasser-Extraktion bei den Chlor-Proben 20°C 84 T, 40°C 84 T und 40°C 336 T kann nur schwer begründet werden. Denkbar ist, daß abgebaute Ligninanteile untereinander oder mit abgebauten Polysaccharidanteilen Kondensationsreaktionen eingehen (→ 4.5.2) und dadurch Teile des Holzes erst nach der Kaltwasser-Extraktion für Chemikalien, z.B. für die Iodwasserstoffsäure, zugänglicher werden. Dies würde bedeuten, daß der Verlust an Methoxylgruppen nicht in jedem Falle den abgebauten Ligninanteilen gleichgesetzt werden kann; d.h. im nichtextrahierten Holz wäre der Ligninanteil höher als berechnet. Aufgrund der in Abschnitt 3.6 gemachten Aussagen kann zudem angenommen werden, daß neben den oxidativen Veränderungen bevorzugt Substitutionsreaktionen am Ligninmolekül auftreten, die u.a. eine Abspaltung von Ring-Seitenketten bewirken. Dadurch werden die Eigenschaften des Lignins und somit auch die Proportionalität zum Methoxylgehalt verändert.

Während der Einfluß der Behandlungsdauer auf die Methoxylanteile nicht klar zu erkennen ist (H-HKW), bewirkt die erhöhte Temperatur bei den Schwefeldioxid- und besonders bei den Chlor-Proben einen verstärkten Abbau der Methoxylgruppen.

Die Methoxylbestimmungen in den Extrakten ergaben umgerechnet auf atro Holz durchweg sehr kleine Werte, die nur einen Bruchteil der Differenzen (H-HKW) ausmachen. Die Umrechnung zum Lignin unter Berücksichtigung der Methoxylgruppen der Methylglucuronsäure führt bei sehr kleinen Werten zu einer hohen Fehlergrenze. Bei manchen Extrakten waren außerdem nur geringe Substanzmengen vorhanden. Es wurde daher auf eine umfassende Bestimmung des Methoxylgehaltes der Extrakte verzichtet.

4.7 Sorptionsversuche

Unter Sorption versteht man die Aufnahme eines Stoffes durch Adsorption und/oder Absorption. Während bei der Adsorption Gase oder gelöste Stoffe auf der Oberfläche fester Stoffe angelagert und verdichtet werden, kommt es bei der Absorption zur vollständigen Durchdringung des festen oder flüssigen Aggregatzustandes durch Gas oder Dampf. Ein Sonderfall der Adsorption ist die Chemosorption. Der Unterschied zur Adsorption im eigentlichen Sinne liegt darin, daß die Bindung zum festen Körper im ersten Fall durch van der Waals'sche Kräfte erfolgt, im zweiten Fall chemische Bindungen auftreten. – Für das im Holz gebundene Wasser wird angenommen, daß die erste Molekülschicht chemisch an den Zellwandbestandteilen gebunden wird, während alles weitere Wasser darauf adsorbiert wird (Brunauer, Emmett und Teller 1938). Gase können die Zellwandstruktur im Holz weitgehendst durchdringen; neben Adsorption und Chemosorption treten auch Absorptionsvorgänge auf. Um die Affinität der Gase Ammoniak, Schwefeldioxid und Chlor gegenüber Holz zu untersuchen, wurden Sorptionsversuche durchgeführt. Zusätzlich sollten behandelte Proben für mechanische Prüfungen erhalten werden, deren Behandlungs-Parameter genau bekannt waren.

Abb. 4.33 zeigt die verwendete Sorptionsapparatur mit der Meßeinrichtung, einem Vertikal-Meßmikroskop^{*)}. Die Gewichtszunahme der Proben wurde mit einer Quarzschraubenfeder gemessen (→ 6). Die Meßergebnisse wurden mit Hilfe der Federkonstante und der Probeneinwaage auf Gewichtsanteile im Holz umgerechnet (Gew-%) und die Ergebnisse durch die Molekülmasse der Gase geteilt (Mol-% bez. auf Einwaage Holz). Die so umgerechneten Meßergebnisse wurden gegen die Sorptionszeit aufgetragen (Abb. 4.34 – 4.37). Die maximalen Sorptionswerte (Sättigungswerte) und die ungefähren Zeitpunkte der Sättigung werden in Tabelle 4.15 zusammengefaßt. Außerdem werden für die Proben mit einer Holzfeuchte u von 0 bzw. 11 % die Gas-mengen angegeben, die nach der Spülung mit Stickstoff (12 h) im Holz verbleiben.

Die Kurven konnten ohne Regressionsrechnung durch die Meßpunkte gelegt werden. Die Abweichungen der Einzelkurven von der Mittelwertkurve lagen unter 4 %. Anhand der Meßergebnisse von NH_3 , u_{20} und mit Hilfe verschiedener Rechenprogramme wurde untersucht, welche Funktion den Sorptionsverlauf am besten beschreibt.

Für die Überlassung des Vertikal-Meßmikroskops wird Herrn Prof. Schneider (Abt. Holzphysik) gedankt.

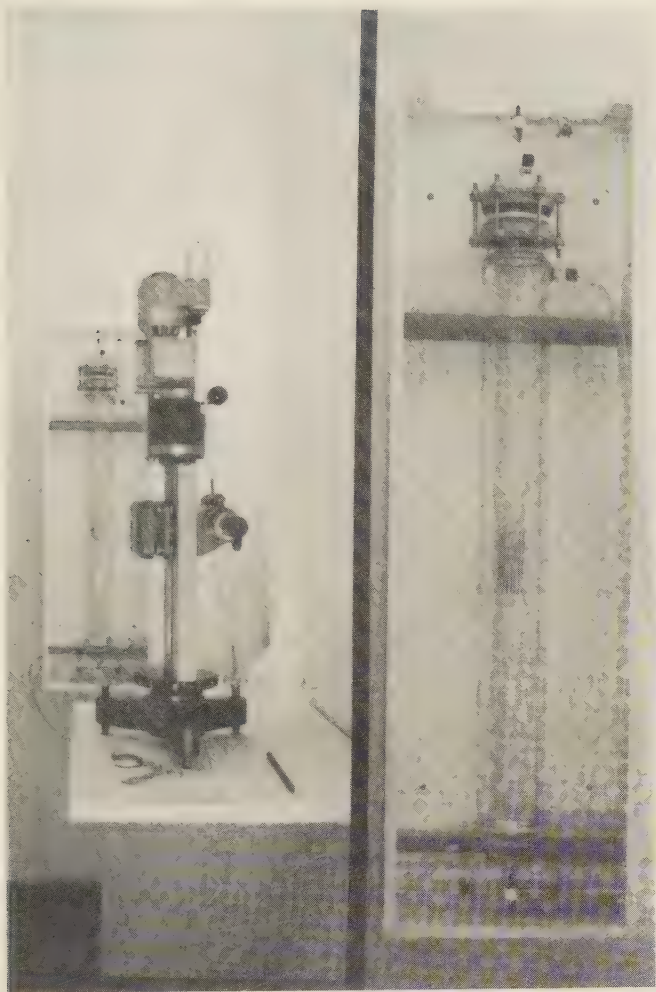


Abb. 4.33.
Sorptionsapparatur (rechts)
mit Vertikal-Meßmikroskop (links)

Tabelle 4.15: Maximale Sorptionswerte für NH_3 , SO_2 und Cl_2 im Fichtenholz sowie die in Holz gebundenen Gasmengen (nach der Spülung mit Stickstoff) und die Zeitpunkte der Sättigung

		Sorpton bez. auf Einwaage						ungefährer Zeitpunkt der Sättigung		
		Gen-%			Mol-% x 10 ⁻¹			min		
Art der Behandlung	u %	0	11	20	0	11	20	0	11	20
NH ₃	a	5,9	6,4	7,7	3,5	3,8	4,5	250	200	150
	b	1,2	2,5	-	0,7	1,5	-			
SO ₂	a	13,0	6,5	4,3	2,0	1,0	0,7	750	200	50
	b	6,5	2,6	-	1,0	0,4	-			
Cl ₂	a	1,9	10,3	15,5	3,0	1,5	2,2	2000	2000	600
	b	1,8	9,1	-	0,3	1,3	-			

Es wurde folgende Funktion errechnet: $y = -4,328 + 4,385 \cdot \log x$, mit einem Korrelationskoeffizienten von 0,9889. Der Sorptionsverlauf für Ammoniak, wie auch für die anderen Gase, kann näherungsweise ebenfalls durch eine logarithmische Funktion beschrieben werden *).

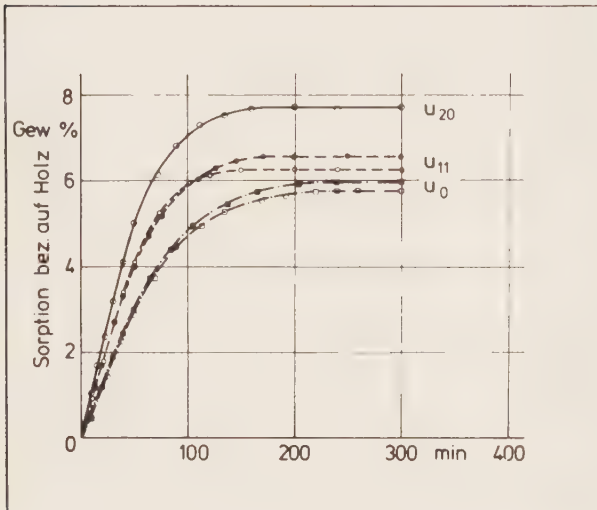


Abb. 4.34: Sorptionskurven für Ammoniak (Gew-%)

Das auffallendste Ergebnis dieser Untersuchungen war, daß die maximalen Sorptionswerte beim Schwefeldioxid (Abb. 4.35) mit abnehmender Holzfeuchtigkeit zunehmen, während sie bei Ammoniak (Abb. 4.34) und Chlor (Abb. 4.36) abnehmen. In Abbildung 4.37 erkennt man, daß Ammoniak bedeutend stärker absorbiert wird als Chlor und Schwefeldioxid. Etwa die gleichen maximalen Sorptionswerte ergaben folgende Versuche (Abb. 4.37): Chlor u_{20} und Schwefeldioxid u_0 (2,0 – 2,2 Mol-%) bzw. Chlor u_{11} , Schwefeldioxid u_{11} und Schwefeldioxid u_{20} (0,7 – 1,5 Mol-%). Die absolut trockenen Holzproben absorbieren nur sehr wenig Chlor (0,3 Mol-%). Weniger Chlor wird absorbiert, wenn die Luft in der Sorptionsapparatur durch Stickstoff ersetzt wird (Abb. 4.36; u_{11} , N_2). Zu einem zusätzlichen Anstieg der Chlor-Sorption führen die als Katalysator wirkenden Eisenspäne im Sorptionsrohr (u_{20} + Eisenspäne). Der ungefähre Zeitpunkt der Sättigung nimmt bei allen drei Gasen mit zunehmender Holzfeuchte ab (Tab. 4.15); besonders deutlich ist dies beim Schwefeldioxid (Abb. 4.35).

*) Herrn Dr. Böhner wird für die Durchführung der Berechnungen gedankt.

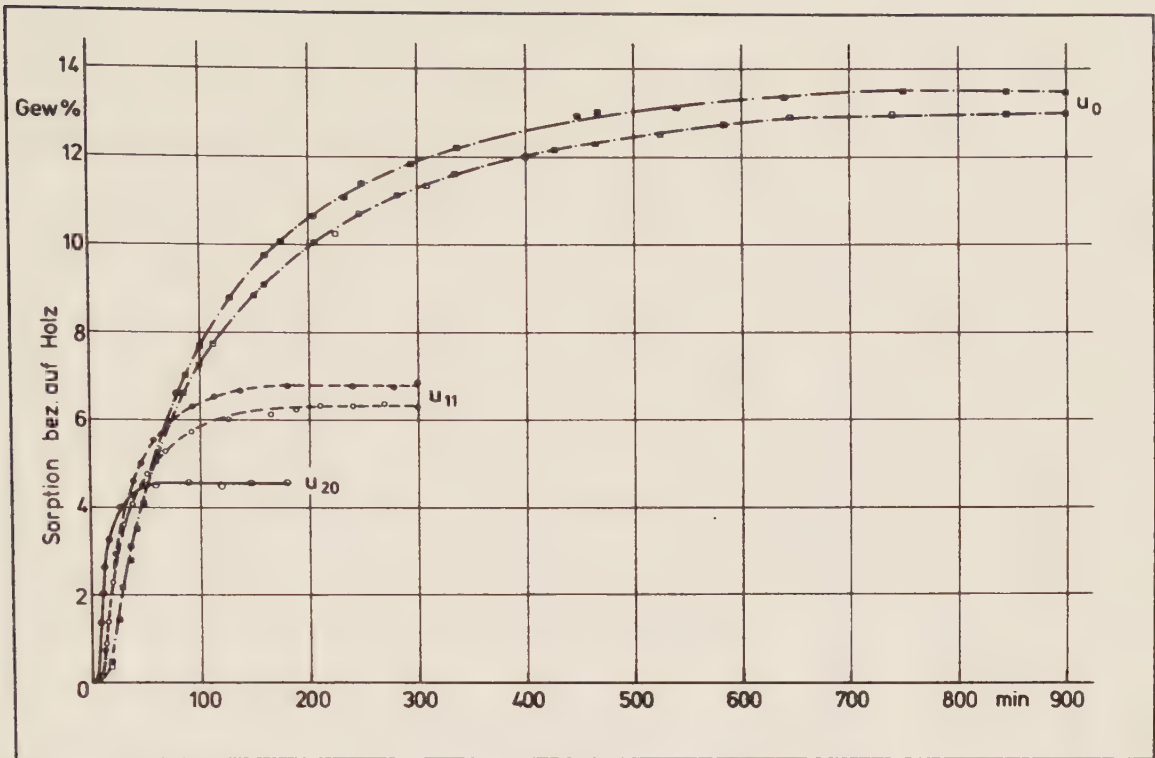


Abb. 4.35: Sorptionskurven für Schwefeldioxid (Gew.-%)

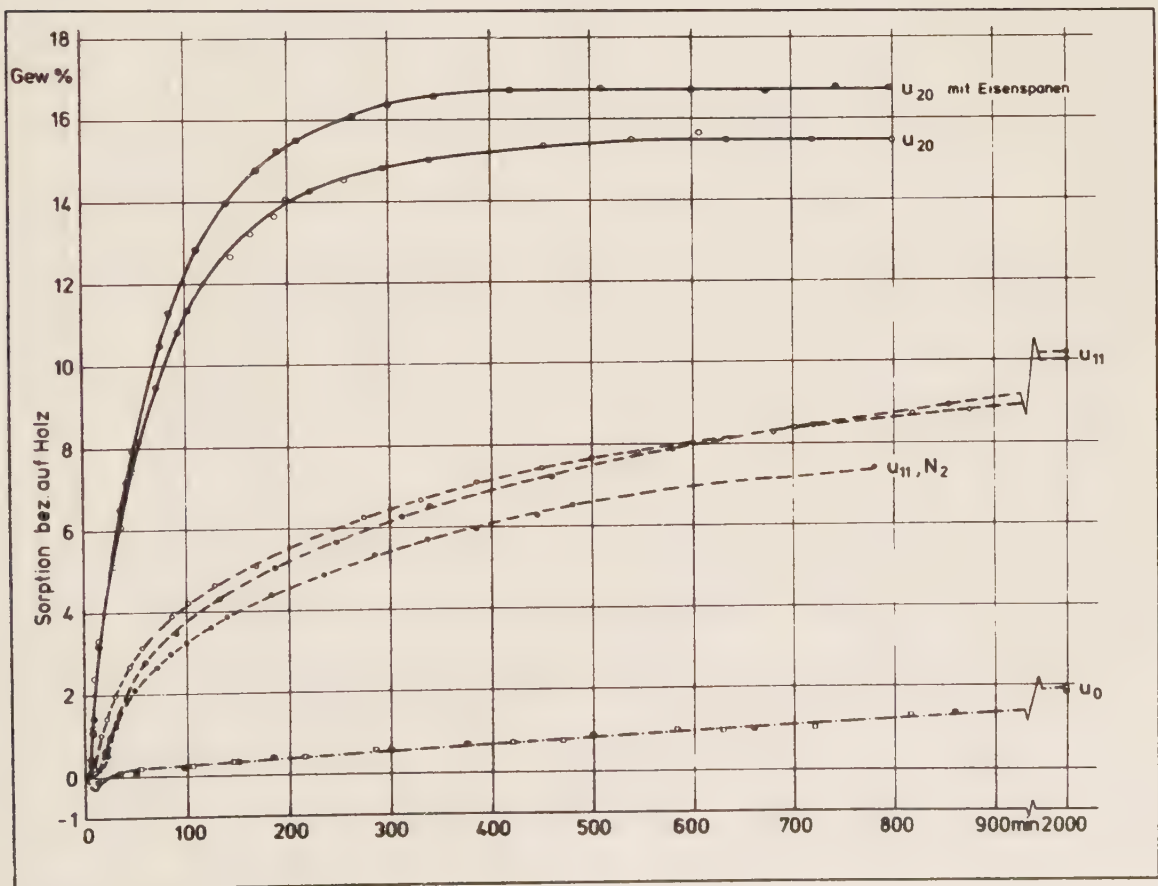


Abb. 4.36: Sorptionskurven für Chlor (Gew.-%)

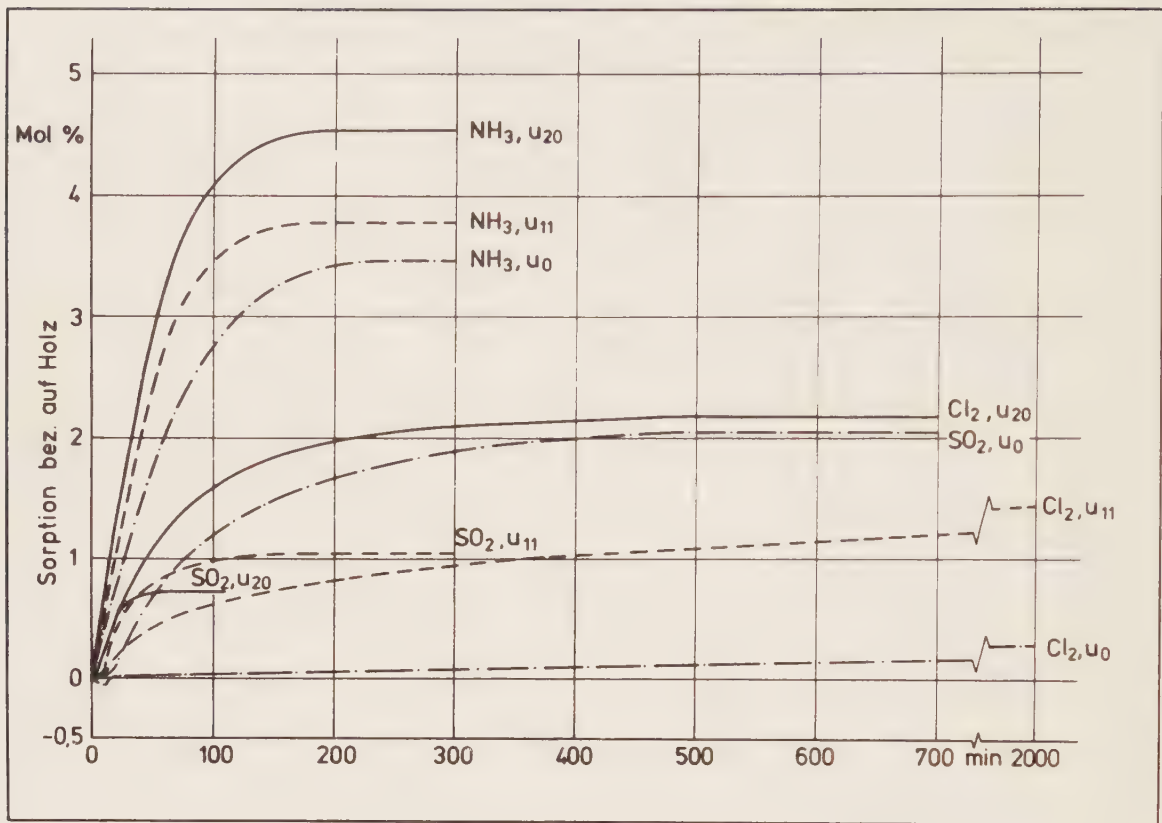


Abb. 4.37: Gemittelte Sorptionskurven aller Behandlungsarten (Mol-% bez. auf Einwaage Holz)

Chlor wird im Vergleich zu Ammoniak nur sehr langsam absorbiert (Steigung der Kurven), der Sättigungspunkt wird erst nach 600 (u_{20}) bzw. 2000 (u_{11} und u_0) Minuten erreicht. Die kürzeste Sorptionsdauer ergibt sich bei den feuchten Proben (u_{20}) mit Schwefeldioxid.

Nach Erreichen der Sättigung wurde das Gas in der Sorptionsapparatur mit Stickstoff verdrängt (ca. 12 h). Während Chlor zu ca. 90 – 100 % im Holz gebunden wird, verbleiben vom Schwefeldioxid 40 – 50 % und vom Ammoniak nur 20 – 30 % im Holz. Die Molprozent Ammoniak und Schwefeldioxid, die nach den Sorptionsversuchen im Holz gebunden bleiben, stimmen mit den Werten aus den Langzeitversuchen (Tab.4.4) etwa überein. Beim Chlor liegen die Werte aus den Langzeitversuchen deutlich höher. Es kann angenommen werden, daß auch nach dem Erreichen des ermittelten Sättigungswertes weiterhin Chlor vom Holz aufgenommen wird.

4.8 Physikalisch-mechanische Prüfungen

Neben der Druckfestigkeit in Faserrichtung ist die Biegefestigkeit die am meisten geprüfte mechanische Eigenschaft des Holzes. Dies hat seinen Grund darin, daß wiederholte oder dauernde Biegebeanspruchungen in der Praxis sehr häufig auftreten und daß die Biegefestigkeit verhältnismäßig einfach zu bestimmen ist.

Da die Probendimensionen aufgrund der Empfindlichkeit der Quarzfeder (→ 6) möglichst klein gehalten werden mußten, wurde die Biegefestigkeitsprüfung anderen Prüfverfahren vorgezogen. Der Querschnitt der Proben (10 x 5 mm) war von den Langzeit- bzw. Sorptionsversuchen her vorgegeben.

In Tabelle 4.16 werden die Mittelwerte ($\bar{x}$) und Variationskoeffizienten (V) der Biegefestigkeit, Elastizitätsmoduln, Bruchwege, Verformungsarbeit und Rohdichte zusammengefaßt.

Tabelle 16: Zusammenstellung der berechneten Werte aus den Biegefestigkeitsprüfungen und der Rohdichte

Art der Behandlung	VS	NH ₃				SO ₂				Cl ₂						
Holzfeuchtigkeit u %		0	11	20	F	0	11	20	F	0	11*	11	20	20*	F	
Probenanzahl		29	12	6	5	10	12	12	5	10	12	6	12	6	6	10
biegefestigkeit N/mm ²	$\bar{x}$	86,3	89,4	82,9	80,5	82,0	81,7	86,2	77,2	61,4	69,8	58,8	45,0	48,2	44,5	54,4
	V	9,2	10,5	7,4	5,2	7,4	13,9	8,8	5,3	31,9	25,7	33,2	37,2	41,0	34,9	4,7
E-Modul N/mm ²	$\bar{x}$	7437	9958	8669	8922	8751	7396	7763	6875	6505	8997	9121	7679	7221	6444	7257
	V	15,6	9,1	13,8	2,5	4,6	16,4	18,6	14,8	21,8	17,5	11,9	14,2	19,8	22,2	6,2
Bruchweg mm	$\bar{x}$	2,7	2,4	2,2	2,7	2,6	2,4	2,5	2,5	1,6	1,6	1,6	1,2	1,4	1,2	2,0
	V	10,6	13,1	16,9	16,6	21,8	24,0	18,2	9,6	34,2	28,5	39,4	47,8	39,9	27,4	8,9
Verformungsarbeit N x mm	$\bar{x}$	686	654	541	689	686	573	594	592	287	327	310	191	220	145	353
	V	24,0	22,1	30,3	24,8	31,7	39,3	32,4	22,3	72,6	54,5	60,6	80,5	72,4	54,3	16,3
Rohdichte, ρ_{12} g/cm ³	$\bar{x}$	0,43	0,43	0,43	0,42	0,43	0,43	0,42	0,42	0,45	0,53	0,44	0,46	0,50	0,50	0,49
	V	4,6	2,9	1,8	2,6	1,4	3,8	5,6	3,2	6,2	3,6	2,3	3,2	6,7	7,7	2,7

F: Proben aus den Langzeitversuchen (Tab. 4.1; Versuch 4) mit einer Holzfeuchte u_{FS}
11* und 20* : stehen für Versuch Cl₂, u_{11} , N₂ bzw. Cl₂, u_{20} mit Eisenspänen
(Erklärung in Abschnitt 4.7)

Die Werte in Tab. 4.16 werden immer in Zusammenhang mit der dazugehörigen Varianzanalyse (Tab. 4.17 – 4.19)^{*)} betrachtet.

Die Biegefestigkeit und der Elastizitätsmodul der VS-Proben liegt etwas unter dem für Fichte zu erwartenden Wert, was durch die etwas außergewöhnlichen Probenabmessungen hervorgerufen werden kann. Durch die Behandlung mit Ammoniak wird die Biegefestigkeit im Vergleich zu den unbehandelten Proben (VS) nicht beeinflusst. Schwefeldioxid bewirkt bei den feuchten Holzproben u_{20} und u_{FS} einen Abfall der Biegefestigkeit von 10 – 30 %. Innerhalb der mit Schwefeldioxid behandelten Proben unterscheiden sich hauptsächlich die Proben u_{FS} von allen anderen (Tab. 4.17). Die Biegefestigkeiten der mit Ammoniak und Schwefeldioxid behandelten Proben unterscheiden sich, abgesehen von den Proben u_{FS} , nicht wesentlich. Die Behandlung mit Chlor bewirkt mit zunehmender Holzfeuchte einen Festigkeitsverlust, der maximal 50 % betragen kann. Die Unterschiede zwischen den trockenen Chlor-Proben (u_0) und den feuchten Chlor-Proben (u_{11} und u_{20}) kommen hauptsächlich durch den relativ hohen Biegefestigkeitswert der trockenen Proben (u_{10}) zustande.

Bei allen Ammoniak-Proben kann im Vergleich zu den unbehandelten Proben ein Anstieg des Elastizitätsmoduls beobachtet werden (Tab. 4.16). Die Unterschiede innerhalb der mit Ammoniak behandelten Proben kommen durch den sehr hohen Elastizitätsmodul der Proben u_0 zustande (Tab. 4.17; unten). Auffallend erscheint der Anstieg des Elastizitätsmoduls bei den Chlor-Proben u_0 und u_{11} , N_2 , während bei den anderen mit Chlor behandelten Proben keine Veränderungen des Elastizitätsmoduls festgestellt werden konnten. Ein Abfall des Elastizitätsmoduls um ca. 13 % kann nur bei den mit Schwefeldioxid behandelten Proben u_{FS} als statistisch gesichert gelten (Tab. 4.17; unten).

Obwohl die Behandlung mit Ammoniak zu einem Anstieg des Elastizitätsmoduls bei den Proben u_0 und u_{11} führt, wird der Bruchweg kleiner (Tab. 4.16); das gleiche zeigt sich bei den mit Chlor behandelten Proben u_0 und u_{11} . Bei den anderen Chlor-Proben geht der Bruchweg noch stärker zurück, während sich der Elastizitätsmodul im Vergleich zu den VS-Proben nicht ändert.

*) Herrn Dr. Böhner wird für die Durchführung der Berechnungen gedankt.

Anhand der Verformungsarbeit konnten keine signifikanten Unterschiede festgestellt werden (Tab. 4.18; oben). Die Sorption des Chlors wirkt sich über die Gewichtszunahme auf die Rohdichte der mit Chlor behandelten Proben aus (Tab. 4.19). Es wäre auch denkbar, daß die im Holz gebundenen Gase eine einheitliche Klimatisierung nicht zulassen. Dies würde bedeuten, daß die Messung der Rohdichte bei unterschiedlichen Holzfeuchtigkeiten erfolgt.

Die Ergebnisse des multivarianten Mittelwertvergleichs werden in Tabelle 4.19 (unten) zusammengefaßt. Im Gegensatz zu den anderen Varianzanalysen wurden die Mittelwerte der einzelnen Probengruppen unter Berücksichtigung von mehreren Variablen (Biegefestigkeit, Elastizitätsmodul, Bruchweg, Verformungsarbeit, Rohdichte) miteinander verglichen. Gegenüber den anderen Varianzanalysen unterscheiden sich bedeutend mehr Gruppen voneinander. Die Behandlung mit Schwefeldioxid führte demnach bei den trockenen Holzproben (u_0) zu keinen Veränderungen bei den bestimmten physikalisch-mechanischen Eigenschaften. Die mit Ammoniak behandelten Proben unterscheiden sich untereinander nur von den feuchten Proben (u_{FS}). Die Proben Cl_2, u_{20} und $Cl_2, u_{20} + \text{Eisenspäne}$ unterscheiden sich nicht, d. h. die Katalyse mit Eisenspänen ($\rightarrow 4.7$) hatte abgesehen von der erhöhten Sorption keinen Einfluß auf die geprüften Festigkeitseigenschaften.

Neben den Proben aus den Sorptionsversuchen und den Proben aus Versuch 4 (Langzeitversuch mit orientierten Proben; $\rightarrow 4.3$) wurden einige Proben aus den Langzeitversuchen im Biegeversuch geprüft (Tab. 4.20).

Tabelle 4.20: Biegefestigkeiten und Elastizitätsmoduln einiger Proben aus den Langzeitversuchen

Art der Behandlung		VS	CH ₂ O 55°C	NH ₃ 20°C		NH ₃ 40°C	SO ₂ 20°C		SO ₂ 40°C	Cl ₂ 20°C		Cl ₂ 40°C	
Behandlungsdauer in Tagen			336	28	84	336	28	84	336	84	336	84	336
Biegefestigkeit N/mm ²	a	93,7 2	101,4 2	112,2 8	101,3 3	120,4 4	98,9 8	67,8 2	46,7 4	71,4 1	15,4 6	57,3 1	10,9 3
	b		104,1 3	127,4 2		123,9 2	90,0 3		92,9 2		16,3 2		13,4 1
E-Modul N/mm ²	a	10635 2	10916 2	12473 8	11296 3	13006 4	11945 8	13155 2	13092 4	8922 1	3314 6	6889 1	2473 3
	b		10861 3	13954 2		12423 2	10959 3		11779 2		3371 2		2713 1

a: Mittelwert der unbelasteten Proben, Probenanzahl darunter

b: Mittelwert der belasteten Proben, Probenanzahl darunter

Die Ergebnisse sind im Vergleich zu den in Tabelle 4.16 aufgeführten Werten statistisch nicht gesichert. Da der größte Teil des Probenmaterials bereits bei den chemischen Untersuchungen verbraucht wurde, konnten nur wenige nicht orientierte Proben geprüft werden. Die Auswertung der Kraft-Dehnungs-Diagramme erfolgte manuell. Die eben genannten Faktoren sind wahrscheinlich auch der Grund für etwas höhere Biegefestigkeiten und Elastizitätsmoduln.

Die bereits beschriebenen Tendenzen bestätigten sich: Ammoniak bewirkt eine Erhöhung des Elastizitätsmoduls. Im Gegensatz zu den Proben aus den Sorptionsversuchen kann ein Anstieg der Biegefestigkeit beobachtet werden. Die gleiche Tendenz zeigt sich bei den mit Formaldehyd behandelten Proben. Durch die Behandlung mit Schwefeldioxid kommt es teilweise zu einem erheblichen Abfall der Biegefestigkeit, wobei der Einfluß der Behandlungszeit sehr stark zur Geltung kommt. Ein noch stärkeres Absinken der Biegefestigkeit und des Elastizitätsmoduls bewirkt die Behandlung mit Chlor. Die Unterschiede zwischen unbelasteten und bei der Begasung belasteten Proben lassen keine Aussagen zu.

Mit den Ergebnissen aus den Biegeversuchen konnten keine detaillierten Festigkeitsbeurteilungen angestellt werden. Die ermittelten Werte lassen jedoch, in Abhängigkeit von der Behandlung, Tendenzen erkennen.

4.9 Untersuchungs- und Beurteilungsschema

Das Ziel dieser Arbeit war die Aufstellung eines Schemas, anhand dessen die Wirkung aggressiver Gase auf Holz untersucht und beurteilt werden kann. Basierend auf den Ergebnissen dieser Arbeit wird sowohl ein Untersuchungs (Abb. 4.38) als auch ein Beurteilungsschema (Tab. 4.21) vorgeschlagen.

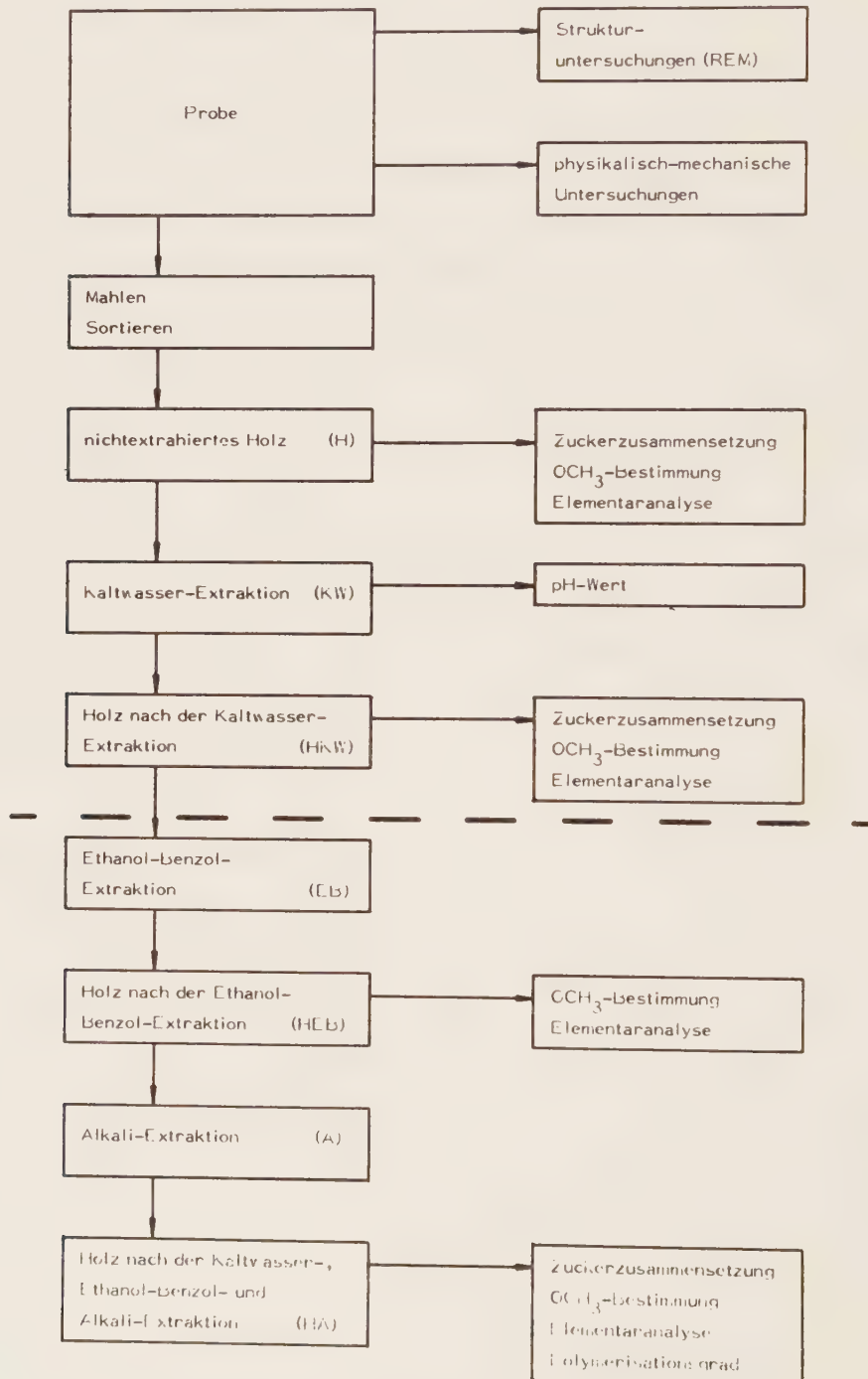


Abb. 4.38: Untersuchungsschema

Der in Abbildung 4.1 dargestellte Arbeitsablauf ist auf die Untersuchungs- und Analysenverfahren reduziert, die für eine Schadensbeurteilung ausreichend erscheinen. Die dreistufige Extraktion mit Wasser-, Ethanol-Benzol und Alkali hat sich sehr gut bewährt. Während der Untersuchungen zeigte sich, daß die extrahierten Zellwandbestandteile, z. B. bei der Behandlung mit Chlor, sehr stark abgebaut waren. Es erwies sich als Vorteil, den Verlust an Polysacchariden, Lignin oder gebundenen Elementen im Holz nach der jeweiligen Extraktion festzustellen. Neben den chemischen Analysen geben die Struktur- und physikalisch-mechanischen Untersuchungen sowie der pH-Wert wichtige Hinweise über die Wirkung aggressiver Gase im Holz. Für eine erste Beurteilung würden auch die bis zur gestrichelten Linie aufgezeigten Analysemethoden ausreichen.

Tabelle 4.21: Beurteilungsschema

Holzart				F I C H T E				
Kurzbeschreibung der Atmosphäre	Chemikalien			organisch CH ₂ O	alkalisch NH ₃	sauer SO ₂	oxidierend Cl ₂	
	Konzentration	mg/ml		9,1 x 10 ⁻³	0,21	0,81	0,89	
	Dauer	Jahre		1	1	1	1	
	rel. Luftfeuchtigkeit	%						
	Temperatur	°C		55	40	40	40	
F r o b e	Veränderungen der zellwandkomponenten	Holzfeuchte u	%	FS	11	11	11	
		pH-Wert im Holz		4,6	7,5	2,9	2,4	
		Farbe		gelb	dunkelbraun	gelb bis braun	braun bis schwarz	
		Cellulose		⊕	⊕⊗	⊖	⊖ ⊖	
		Folyosen		⊖	⊕⊗	⊖ ⊖	⊖ ⊖ ⊖	
		Lignin			⊖	⊖ ⊕⊗	⊖ ⊖ ⊖	
	Veränderungen der Struktur			⊕	⊖ ⊕⊗	⊖	⊖ ⊖ ⊖	
	Veränderungen der physikalisch-mech. Eigenschaften	Biegefestigkeit		⊕	⊕⊗	⊖	⊖ ⊖	
		E-Modul			⊕	⊕⊗	⊖ ⊕⊗	
		⋮						
		⋮						
	zusammenfassende Beurteilung					⊖	⊖ ⊖	⊖ ⊖ ⊖
	mögliche Schutzmaßnahmen				keine	im Auflagerbereich; Übertragung der Belastung auf eine größere Fläche	konstruktive Maßnahmen: z.B. durch Verschalung mit Spanplatten	

Das Beurteilungsschema (Tab. 4.21) soll als Vorschlag und Diskussionsgrundlage für weitere Untersuchungen betrachtet werden. Im oberen Teil wird die Atmosphäre beschrieben, aus der die Proben entnommen werden. Im Anschluß daran stehen die Analysen-Ergebnisse, wobei Eigenschaftsminderungen (Schädigungen) mit einem $\ominus$ Zeichen, Eigenschaftsverbesserungen mit einem $\oplus$ Zeichen gekennzeichnet sind. Die eingeklammerten Zeichen nehmen eine Mittelstellung ein. Die Anzahl der Zeichen, d. h. die Beurteilung der Schädigung, basiert auf den Ergebnissen dieser Arbeit. Hier fehlen noch weitere Ergebnisse, z. B. von Proben aus Schadensfällen, um die Wirkung bestimmter Gruppen von Verbindungen (z. B. sauer oder oxidierend) zuverlässig beurteilen zu können.

Die eigentliche Beurteilung stützt sich auf Veränderungen:

- des pH-Wertes im Holz
- der Zellwandkomponenten
- der übermolekularen Struktur
- der physikalisch-mechanischen Eigenschaften.

Daraus resultiert eine zusammenfassende Beurteilung, die durch mögliche Schutzmaßnahmen ergänzt wird.

In Anlehnung an das Beurteilungsschema wird im folgenden Abschnitt die Wirkung der verschiedenen Gase diskutiert.

5. Zusammenfassende Diskussion

Die zahlreichen Zuckeranalysen (ca. 400) zeigen, daß die Hydrolyse von Polysacchariden mit Trifluoressigsäure und die anschließende automatisierte Zuckerbestimmung auch bei sehr unterschiedlichem Probenmaterial schnelle und gut reproduzierbare Ergebnisse ermöglicht.

Die Methode der direkten Nitrierung des Holzes und anschließende Viskositätsmessung zur DP-Bestimmung führte zu Ergebnissen mit hohen Variationskoeffizienten. Im Zusammenhang damit bleibt fraglich, welche und wieviel Anteile der Polysaccharide und eventuell auch des Lignins nitriert und welche später wirklich gemessen werden.

Die Streuung der Mittelwerte bei der modifizierten Methoxylbestimmung nach Hardell (1980) bzw. Glasser (1981) entstehen wahrscheinlich nicht beim chemischen Aufschluß, sondern durch die genannten Probleme bei der gaschromatographischen Bestimmung. Mit der bewährten Methode nach Vieböck und Schwappach (1930) können Mittelwerte bestimmt werden, deren Variationskoeffizient unter 2 % liegt. Die Methode erfordert jedoch einen höheren Zeitaufwand und, was oft entscheidend ist, das Mehrfache an Probensubstanz. Die Berechnung des Lignins aus dem Methoxylgehalt unter Berücksichtigung des Methoxylgehaltes der 4-O-Methylglucuronsäure hat sich bewährt.

Die Elementaranalysen sowie die Sorptionsversuche ergaben wichtige Hinweise über das Reaktionsverhalten der verschiedenen Gase. Anhand chromatographischer Methoden wurden Wege aufgezeigt, die zur Identifizierung von Abbauprodukten führen können.

Die Ergebnisse der physikalisch-mechanischen Untersuchungen konnten mit Hilfe der Varianzanalysen besser miteinander verglichen werden.

Durch die Behandlung mit Formaldehyd sinkt der pH-Wert im Holz auf 4.2. Bei der Ethanol-Benzol-Extraktion werden im Vergleich zu den VS-Proben weniger Anteile extrahiert. Dies deutet darauf hin, daß entweder ethanol-benzollösliche Anteile gebunden oder bereits bei der Kaltwasser-Extraktion ausgelöst werden. Der Anstieg von wasser- bzw. alkalilöslichen Anteilen wird hauptsächlich durch abgebaute Polyosen verursacht. Der Grund dafür dürfte die in jeder Formaldehyd-Lösung vorkommende Ameisensäure sein ($\rightarrow$ 3.3). Sowohl die IR-Spektren der Kaltwasser-Extrakte als auch die Ermittlung der Zuckerzusammensetzung und der DP-Werte ergaben Hinweise auf Vernetzungserscheinungen innerhalb der Polysaccharid-Anteile. Darauf wird im Zusammenhang mit den Ammoniak-Proben noch näher eingegangen.

Die Methoxylgehalte und die IR-Spektren der Kaltwasser-Extrakte lassen erkennen, daß ein Teil der am Lignin oder den Polysacchariden gebundenen CH_2O -Moleküle (ca. 0,2 %) bei der Kaltwasser-Extraktion mit Abbauprodukten ausgelöst werden. Ein Ligninabbau konnte nicht beobachtet werden.

Formaldehyd führt, abgesehen von einem geringen Polyosenabbau, zu keiner weiteren Schädigung der Zellwandbestandteile. Im Gegenteil kommt es durch die Vernetzung der Polysaccharide zu einer geringfügigen Verbesserung der Biegefestigkeit.

Die Sorptionsversuche haben gezeigt, daß Holz kurzfristig etwa doppelt soviel Ammoniak wie Schwefel oder Chlor aufnehmen kann. Die gemessenen Sättigungswerte, die im Vergleich zum Chlor relativ schnell erreicht werden, liegen zwischen 5,9 und 7,7 Gew.-% und stimmen mit den von Grace und Maas (1932) ermittelten Werten (7,37 Gew.-%) etwa überein. Das zunächst absorbierte Ammoniak verbleibt nach der Spülung mit Stickstoff (12 h) zu etwa 20 - 30 % (0,7 - 1,5 Mol-%, bez. auf Einwaage) im Holz gebunden. Etwa die gleichen Anteile ergaben sich bei der Umrechnung der im Holz gebundenen Stickstoffgehalte auf NH_3 . Anhand der Elementaranalysen konnte weiterhin festgestellt werden, daß über die Hälfte des gebundenen Stickstoffs bei der Kaltwasser-Extraktion ausgelöst wird. Diese Ergebnisse zeigen, daß zwar im Verhältnis zu den anderen Gasen viel Ammoniak sehr schnell absorbiert wird, jedoch relativ schwache Bindungen zwischen Ammoniak und

den Zellwandbestandteilen bzw. den Abbauprodukten zustande kommen. Die Sorption wird nur geringfügig von der Holzfeuchte beeinflusst, außerdem besitzen die Wasser- und Ammoniak-Moleküle vergleichbare physikalische und auch chemische Eigenschaften. Es ist deshalb vorstellbar, daß bei einer Holzfeuchte von 11 bzw. 20 % die H_2O -Moleküle durch NH_3 -Moleküle ersetzt werden, also ein Austausch stattfindet.

Durch die Behandlung mit Ammoniak steigt der pH-Wert im Holz von 5,3 auf 7,0 und liegt damit im neutralen Bereich. Mit zunehmender Behandlungsdauer steigen (durch die Behandlung mit Ammoniak) die Extraktanteile auf maximal 6 %, wobei hauptsächlich die Kaltwasser-Extrakt-Anteile zunehmen. Im Vergleich zu den unbehandelten Proben werden bis zu 3 % mehr Anteile löslich.

Der Anstieg der Extrakt-Anteile wird hauptsächlich durch ausgelöste Lignin-Anteile (max. 13 %) verursacht, wobei sich der größte Teil aus wasserlöslichen, wahrscheinlich niedermolekularen Bruchstücken zusammensetzt ($\rightarrow$ 3.4). Als eine mögliche Ursache für die Plastifizierung wird die Spaltung von Lignin-Polysaccharidbindungen angenommen (Stone und Scillan 1968, Brownell 1971, Solar und Melcer 1980).

Durch die Behandlung mit Ammoniak werden im Vergleich zu den VS-Proben etwas mehr Polyosen-Anteile wasserlöslich. Eine mögliche Erklärung für die "scheinbaren" Verluste an Cellulose bzw. Polyosen ($\rightarrow$ 4.5.2) wäre, daß die Zuckermoleküle durch die Behandlung mit den Gasen verändert werden, jedoch nach den Extraktionen im Holz verbleiben. Dafür kämen eventuell Kondensationsreaktionen in Frage, die aber unter neutralen Bedingungen ausgeschlossen werden können. Eine zweite mögliche Erklärung ist, daß die Polyosen nach Abspaltung der Seitengruppen untereinander oder mit der Cellulose stärker assoziieren. Durch die angelagerten Polyosen wird die Cellulose geschützt. Zusätzlich kommt es zu einer engeren Bindung zwischen Polyosen- und Cellulosefibrillen. Beides würde eine Totalhydrolyse erschweren. Die niedrigen Mannose- bzw. Mannan-Anteile und die im Verhältnis zur Mannose hohen Galactose-Anteile im Kaltwasser-Extrakt deuten daraufhin, daß es zur Abspaltung der Seitengruppen und damit zur oben erwähnten Zusammenlagerung des Mannans kommt, wodurch das Mannan stärker im Strukturverband gehalten wird. Unterstützt wird diese Aussage durch Veränderungen, die sich in den IR-Spektren der Kaltwasser-Extrakte zeigten und zum einen durch ausgelöste Carboxylate oder Amide, zum anderen mit der

Abnahme ausgelöster Polysaccharide erklärt werden können. Die zuletzt genannte Erklärung erscheint daher für die Ammoniak- und zum Teil auch für die Formaldehyd-Proben wahrscheinlicher. Bei den Formaldehyd-Proben überwiegt wahrscheinlich die Vernetzung durch die CH_2O -Moleküle.

Der hohe DP der Ammoniak-Proben könnte auch auf einer besseren Nitrierung beruhen. Diese läßt sich durch Änderungen im kristallinen Bereich, z. B. durch Gitterlockerung und -aufweitung oder durch die Auslösung von Lignin erklären. Der Anstieg des Elastizitätsmoduls und auch der Biegefestigkeit kann mit der Spaltung von Lignin-Polysaccharid-Bindungen, dem Ligninabbau und mit Veränderungen an den Polysacchariden erklärt werden. Mahdalik et al. (1971) und Smith (1969) untersuchten mit Ammoniak getränktes Birkenholz und fanden einen Anstieg der Zug- und Biegefestigkeit, sowie ein abruptes Bruchverhalten beim Biegeversuch.

Die von Labsky und Suty (1975) zusammengefaßten Ergebnisse ($\rightarrow$ 3.4) über die chemischen Veränderungen von Buchenholz unter dem Einfluß von gasförmigen Ammoniak können weitgehendst bestätigt werden.

Schwefeldioxid wird im Gegensatz zu Ammoniak und Chlor mit abnehmender Holzfeuchtigkeit stärker absorbiert. Der Zeitpunkt der Sättigung wird bei den feuchten Holzproben (u_{20}) bereits nach etwa 50 Minuten erreicht. Dies deutet daraufhin, daß mit Wasser-Molekülen belegte Stellen in der Zellwand bei abnehmender Holzfeuchte von Schwefeldioxid-Molekülen eingenommen werden.

Der maximale Sättigungswert (SO_2 - Sorptionswert), der bei den trockenen Holzproben (u_0) bei 13,6 Gew-% liegt, stimmt mit dem von Grace und Maas (1932) ermittelten Wert (13,6 Gew-%) überein. Das zunächst absorbierte Schwefeldioxid bleibt zu etwa 40 – 50 % im Holz gebunden. Die aus den Elementaranalysen errechneten, gebundenen Schwefeldioxid-Anteile liegen etwas niedriger. Der größte Teil des gebundenen Schwefels (ca. 40 %) wird, wie beim Ammoniak, bei der Kaltwasser-Extraktion ausgelöst. Obwohl im Vergleich zum Ammoniak kurzfristig weniger Schwefeldioxid absorbiert wird, werden im Holz etwa die gleichen Anteile Ammoniak und Schwefeldioxid gebunden. Die Ergebnisse lassen erkennen, daß zwischen Schwefeldioxid-Molekülen und den Zellwandkomponenten im Vergleich zum Ammoniak etwas

stärkere Bindungen zustande kommen.

Durch die Behandlung mit Schwefeldioxid sinkt der pH-Wert im Holz auf etwa 3,0. Im Vergleich zu den unbehandelten Proben werden, besonders bei der Kaltwasser- und Alkali-Extraktion, mehr Anteile extrahiert. Sowohl die zunehmende Behandlungsdauer als auch die Erhöhung der Temperatur führen zum Anstieg der Extrakt-Anteile.

Die Zunahme der Extraktanteile wird hauptsächlich durch die verstärkte Extraktion von Polysaccharidkomponenten hervorgerufen. Es kommt zu einem starken Abbau der Polyosen (max. 50 %), wobei abgebautes Mannan und Xylan hauptsächlich bei der Kaltwasser-Extraktion ausgelöst wird. Sowohl die Glucosewerte in den Extrakten als auch die DP-Werte deuten auf einen Abbau der Cellulose hin. In den Extrakten können die abgebauten Polysaccharid-Anteile nahezu vollständig wiedergefunden werden; es kann genommen werden, daß in erster Linie eine hydrolytische Spaltung der glycosidischen Bindungen erfolgt. Untersuchungen an Holzproben, die in einer Zellstoffabrik Chlor und Schwefeldioxid ausgesetzt waren, ergaben ähnliche Ergebnisse (Barton und Hunt 1974). Kass et al. (1970) begründeten Festigkeitsverluste von säurebehandelten Hölzern hauptsächlich mit einem bevorzugten Abbau der Pentosane und der Hydrolyse der glycosidischen Bindungen.

Gasförmiges Schwefeldioxid bewirkt einen etwas stärkeren Ligninabbau als Ammoniak. Anhand der quantitativen Ergebnisse, Elementaranalysen und Polysaccharid-Anteile konnte bereits festgestellt werden, daß die Behandlung mit Schwefeldioxid besonders zu einem Anstieg der wasserlöslichen Anteile führt. Diese Tendenz kann auch bei den Methoxylgruppen bzw. Lignin-Anteilen beobachtet werden. Unterstützt werden diese Ergebnisse dadurch, daß im Kaltwasser-Extrakt der SO_2 -Proben im Vergleich zu den VS-Proben eine Zunahme der Abbauprodukte mit einer Molekülmasse zwischen 200 - 90 beobachtet werden konnte.

Die Behandlung mit Schwefeldioxid führt besonders bei den feuchten Holzproben (u_{20} und u_{FS}) zu einem erheblichen Abfall der Biegefestigkeit und des Elastizitätsmoduls, was auf die Veränderungen im Polysaccharid-Bereich zurückgeführt werden kann.

Die Sorption von Chlor hängt sehr stark von der Holzfeuchtigkeit ab, d. h. mit steigender Holzfeuchte steigt auch die Sorption stark an. Der Grund dafür könnte darin liegen, daß die Reaktivität des Chlors mit zunehmender Feuchtigkeit steigt ($\rightarrow$ 3.6.). Die Reaktivität des Chlors wird auch daran deutlich, daß ca. 90 – 100 % des zunächst absorbierten Chlors im Holz gebunden bleibt. Im Gegensatz zu Ammoniak und Schwefeldioxid liegen die aus den Elementaranalysen errechneten gebundenen Chlor-Anteile erheblich über den gebundenen Chlor-Anteilen, die bei den Sorptionsversuchen ermittelt wurden. Der Grund dafür könnte darin liegen, daß Chlor im Gegensatz zu Ammoniak und Schwefeldioxid bereits während der Sorption Veränderungen in den Zellwandstrukturen bewirkt und dadurch bedeutend mehr reaktive Stellen erreicht.

Nach den drei Extraktionen bleibt im Holz weniger Chlor (14 %) als Stickstoff (36 %) und Schwefel (36 %) gebunden, was darauf hindeutet, daß der größte Teil des gebundenen Chlors zu einem Abbau von Zellwandkomponenten führt und dadurch mit den Abbauprodukten ausgelöst wird. Da sehr viel Chlor bei der Ethanol-Benzol-Extraktion in Verbindung mit aromatischen (lipophilen) Substanzen extrahiert wird, kann eine bevorzugte Bindung des Chlors an aromatische Bestandteile angenommen werden.

Nach der Behandlung mit Chlor sinkt der pH-Wert ähnlich wie beim Schwefeldioxid unter 3,0. Die Hälfte der ursprünglich vorhandenen Holzsubstanz wird hauptsächlich bei der Ethanol-Benzol-Extraktion extrahiert.

Die Polyosen werden fast vollständig abgebaut, wobei im Vergleich zu den anderen Behandlungsarten auch ein starker Abbau der Zuckerbausteine beobachtet werden kann. Die Glucose- bzw. Cellulose-Anteile in den Extrakten sowie die DP-Werte lassen einen deutlichen Abbau der Cellulose erkennen. Die Erhöhung der Temperatur führt zu einem verstärkten Abbau der Polysaccharide.

Im Gegensatz zum Formaldehyd und Ammoniak werden die "scheinbaren Verluste" an Cellulose bzw. Polyosen bei der Behandlung mit Chlor wahrscheinlich dadurch hervorgerufen, daß die abgebauten Zuckerbausteine nach den Extraktionen im Holz verbleiben. Eine Kondensation der abgebauten Zucker, eventuell auch mit aromatischen Komponenten kann aufgrund mehrerer Beobachtungen, z. B. der hohen nicht-

hydrolisierbaren Rückstände in den Holzproben, angenommen werden.

Bereits im nichtextrahierten Holz kann ein starker Rückgang der Methoxylgruppen beobachtet werden. Nach der Alkali-Extraktion verbleiben noch ca. 20 % des ursprünglich vorhandenen Lignins im Holz. Der Einfluß der erhöhten Temperatur macht sich besonders beim Lignin-Abbau bemerkbar.

Der Abbau der Polysaccharide und des Lignins führt zu einem starken Abfall der Biegefestigkeit. Während die mit Chlor behandelten Proben aus den Sorptionsversuchen bis zu 50 % ihrer Biegefestigkeit verlieren, sinkt die Biegefestigkeit der Proben aus den Langzeitversuchen maximal um 90 %. Bei den Versuchsgruppen u_0 und u_{11} , N_2 kommt es, wahrscheinlich durch den starken Ligninabbau, zu einer Erhöhung des Elastizitätsmoduls. Der Bruchweg in Verbindung mit dem Elastizitätsmodul und Beobachtungen beim Biegeversuch lassen bei den gleichen Proben eine Versprödung des Holzes erkennen.

6. Probenmaterial und Untersuchungsmethoden

Probenmaterial

Die Proben wurden aus einer luftgetrockneten Fichtenholzbohle herausgeschnitten und anschließend drei Wochen klimatisiert (Normalklima 20/65-1 gemäß DIN 56014). Der Querschnitt der Proben betrug 20 x 5 mm, die Länge 100 bzw. 300 mm. Für die Langzeitversuche wurden nicht-orientierte Proben, für die Absorptionsversuche Holzstäbe mit stehenden Jahrringen verwendet.

Bestimmung der Gaskonzentrationen

Das in die Kammern eingeströmte Gasvolumen wurde mit einem Durchflußmesser (Fa. Rota) ermittelt. Um genaue Werte über die tatsächlichen Konzentrationen in den Kammern zu erhalten, wurden 100 ml des Gasgemisches mit einer evakuierbaren 'Gasmaus' aus der Kammer entnommen und eine definierte Menge Absorptionsflüssigkeit durch ein Septum zugegeben. Die Bestimmung der Gaskonzentrationen wurde nach folgenden Methoden durchgeführt:

- Formaldehydkonzentration:

In Anlehnung an die WKI-Methode (Roffael et al. 1978) wurde der Formaldehyd durch Zugabe einer Iodlösung (0,1 mol/l) zu Ameisensäure oxidiert. Das nicht verbrauchte Iod wurde mit Thiosulfatlösung (0,1 mol/l) zurücktitriert.

- Ammoniakkonzentration:

Gemäß DIN 51854 wurde Ammoniak in Schwefelsäure (0,5 mol/l) absorbiert und die nicht verbrauchte Schwefelsäure durch Titration mit Natronlauge (1 mol/l) bestimmt, wobei Methylorange als Indikator diente.

- Schwefeldioxidkonzentration:

Gemäß VDI-Richtlinien 2462, Blatt 1 wurde Schwefeldioxid in einer Iodlösung (0,1 mol/l) absorbiert und das nicht verbrauchte Iod durch Titration mit Natriumthiosulfatlösung bestimmt.

- Chlorkonzentration:

Gemäß VDI-Richtlinien 3488, Blatt 2 wurde Chlor in salzsauren, amidoschwefelsäurehaltiger Kaliumbromidlösung absorbiert. Die Menge des gebildeten Broms ist äquivalent der Menge des Chlors; die Bestimmung des Broms erfolgte iodometrisch.

Mahlen und Sortieren

Die behandelten Proben wurden in einer Schlagkreuzmühle gemahlen und in Prüfsieben (DIN 4188) gesiebt. Verwendet wurde die Fraktion mit Teilchengrößen zwischen 0,315 und 0,05 mm. Damit nichtgebundene Gase entweichen konnten, standen die gemahlenen Proben noch ca. 1 Woche im Abzug.

Feuchtigkeitsbestimmung

Die Bestimmung der Feuchtigkeit der einzelnen Präparate erfolgte durch Karl-Fischer-Titration im Dead-Stop-Verfahren oder nach dem Darrverfahren ($T = 103 \pm 2^{\circ}\text{C}$).

Kaltwasser-Extraktion

Die Kaltwasser-Extraktion wurde in Anlehnung an den Tappi-Standard T 207 os-75 durchgeführt. Nach der Feuchtigkeitsbestimmung wurden ca. 10 g Substanz in 1500 ml Wasser suspendiert und bei 25°C 48 Stunden unter gelegentlichem Rühren behandelt. Nach dem Filtrieren (G 4-Fritte) der Suspension wurde das Filtrat auf ca. 100 ml eingeeengt, gefriergetrocknet und ausgewogen. Der Rückstand (HKW) wurde luftgetrocknet und diente als Ausgangsmaterial für die Ethanol-Benzol-Extraktion.

Ethanol-Benzol-Extraktion

Die Extraktion erfolgte nach dem Tappi-Standard T 204 os-76, indem ca. 8 g Holzmehl (HKW) zuerst 4 h mit Ethanol-Benzol (1:2) und anschließend 4 h mit Ethanol (95 %) in der Soxhlet-Apparatur extrahiert wurde. Nach dem Einengen des Extraktes auf ca. 5 ml wurden ca. 100 ml Wasser zugegeben, dann das Ganze gefriergetrocknet und anschließend ausgewogen.

Alkali-Extraktion

Als Probenmaterial diente das bereits mit Wasser und Ethanol-Benzol extrahierte Holzmehl. In Anlehnung an die Tappi-Vorschrift T 212 os-76 wurden ca. 6 g Substanz

in 300 ml 1%-iger Natronlauge bei 25°C zwei Stunden in einer Extraktionsapparatur (Wegener 1975) gerührt, anschließend auf einer G4-Fritte filtriert und mit Natronlauge und Wasser nachgewaschen. Das Filtrat wurde mit einem schwach sauren Kationenaustauscher (Merck Lewatit CP3050) neutralisiert. Der Austauscher wurde mit Wasser nachgewaschen und das Filtrat anschließend eingedampft, gefriergetrocknet und ausgewogen.

Erfahrungsgemäß wird beim Nachwaschen Ionenaustauscher ausgewaschen. Kontrollversuche mit destilliertem Wasser ergaben jedoch sehr geringe, reproduzierbare Substanzmengen (10 mg/2 l Wasser), die bei der Berechnung der Alkali-Extrakte nicht berücksichtigt wurden. Der Vorteil der Neutralisation lag darin, daß der Extrakt nahezu vollständig gewonnen werden konnte, während bei der Fällung der Polyosen mit Alkohol in saurem Medium Anteile der Polyosen in Lösung bleiben (Ucar 1977).

Elementaranalysen

Die Bestimmung von Stickstoff und Schwefel erfolgte jeweils in automatischen Analysatoren (C, H, N Analyzer, Hewlett-Packard^{*1} bzw. Sulphur Determinator Leco SC-132^{*2}). Die Chlorbestimmung wurde in einer Kolben-Verbrennungs-Apparatur (Heraeus MIKRO K) nach der Analysenvorschrift von Schöniger (1955) durchgeführt. Dabei wird Chlor aus organischen Verbindungen durch Verbrennung in eine lösliche anorganische Form übergeführt und durch Titration quantitativ bestimmt. Als Testsubstanz diente 1-Cl-2,4-Dinitrobenzol (definierter Cl-Gehalt von 17,5 %). Die Größe der Einwaage mußte durch Probetitrationen ermittelt werden.

*1 Die Stickstoffbestimmungen wurden am pharmazeutischen Institut der Universität München bzw. am organischen Institut II der TU München durchgeführt; dafür wird Herrn Dr. Seligmann und Herrn Richter herzlich gedankt.

*2 Die Schwefelbestimmungen konnten am Lehrstuhl für Saatgut, Genetik und Züchtung der Waldbäume durchgeführt werden; dafür wird Herrn Dr. Werner herzlich gedankt.

Infrarot-Spektroskopie

Zur Aufnahme der IR-Spektren wurden die Extrakte in DMF bzw. DMF/H₂O (1:1) gelöst und auf Germaniumscheiben aufgetropft (Hofmann und Zundel 1971, Feckl 1981). Nach Entfernung des Lösungsmittels im Vakuum wurden die Spektren im IR-Spektralphotometer (Perkin-Elmer 281) aufgenommen.

Gelfiltrations-Chromatographie

Chromatographiebedingungen:

Säule : Länge 80 cm, Innendurchmesser 0,7 cm
Bettvolumen 30,8 cm³

Säulenmaterial: Sephadex LH 20

Elution : mit DMF, ohne Pumpe

Detektor : LKB Uvicord II (280 nm)

Eichung des Systems (Feckl 1981):

	Elutionsvol. (ml)	Molekülmasse (MM)
	x	y
Senosid B	13	862,72
Triton-x-100	16,3	650,00
Quercitrin	17	482,42
Coniferylalkohol	21	180,21
Pyridin	28,5	79,10

Die Elutionsvolumina stellen Mittelwerte aus mehreren Eichläufen dar. Durch die Wertepaare x, y kann eine Kurve gelegt werden, die durch eine Exponentialfunktion beschrieben wird ($y = a \cdot e^{b \cdot x}$). Nach einer Kurvenanpassung (Regression) wurde für die Eichkurve folgende Gleichung ermittelt: $y = 7558 \cdot e^{-0,16 \cdot x}$; sie wird über den Elutionsprofilen logarithmisch aufgetragen (Abb. 4.13 und 4.14). Man erhält eine Gerade, die eine direkte Zuordnung des Molekulargewichts ermöglicht.

Gas-Chromatographie

Chromatographiebedingungen:

Gaschromatograph : Fractovap 4160, Fa. Carlo Erba
Säule : SE-52, 25 m
Detektor : FID
Injektortemperatur : 180°C
Detektortemperatur : 200°C
Trärgas : H₂; 1,5 ml/min
Split : 1/30
Schreiber Vorschub : 2 cm/min
Empfindlichkeit : 4
Temperaturprogramm: 2 min isotherm bei 60°C; 130 → 250°C,
4°C/min; 10 min isotherm bei 250°C

Polysaccharid-Anteile

Die Polysaccharid-Anteile wurden durch automatische Zuckeranalyse (Zuckeranalysatoren LC 2000, ZA 5100, Biotronik) nach Totalhydrolyse mit Trifluoressigsäure (TFE) ermittelt (Fengel und Wegener 1979). Die Hydrolyse der Extrakte erfolgte am Anfang nach der schonenden Methode. Da die Vorquellung bei den Ammoniak- und Formaldehyd-Proben nicht ausreichte, wurden die Extrakte wie die Holzproben intensiv hydrolysiert (bei einigen Proben wurde die 1. Verdünnung erst nach 30 Minuten durchgeführt (→ 4.5.2.)). Die 4-O-Methylglucuronsäure wurde aus Buchenholxytan isoliert und im Anschluß daran die Verlustfaktoren der 4-O-Methylglucuronsäure für die Intensivhydrolyse (0,5) und für die schonende Hydrolyse (0,8) neu ermittelt^{*1}. Von jeder Probe wurden mindestens zwei Hydrolysen durchgeführt und von den Hydrolysaten mehrmals die Zuckerzusammensetzung ermittelt. Die Glucosegehalte im Hydrolysat wurden zusätzlich enzymatisch bestimmt^{*2}. Die Flächen der Chromatogramme wurden bei den Proben 28T und 84T manuell ausgewertet, bei den Proben 336T er-

*1 In Zusammenarbeit mit Frau Przyklenk

*2 UV-Test zur Bestimmung von Glucose und Fructose in Lebensmitteln (Boehringer Mannheim)

folgte die Flächenauswertung mit einem Integrator (HP 3390 A). Besonders bei kleinen Flächen ergaben sich Unterschiede zwischen den beiden Auswertungsmethoden.

Direkte Nitrierung und DP-Bestimmung

Die kaltwasser-, ethanol-benzol- und alkaliextrahierten Holzproben (HA) wurden direkt nach der Methode von Goring und Timell (1960) behandelt (300 mg Substanz in 300 ml Nitriersäure) und aufgearbeitet. Von jeder Probe wurden wenigstens Doppelversuche durchgeführt. Die Denitrierung erfolgte nach der von Timell (1955) angegebenen Vorschrift. Die gefriergetrockneten Nitrate wurden in Konzentrationen von 10 – 20 mg/50 ml in Butylacetat gelöst; die Rückstände abzentrifugiert und ausgewogen. Die Messung der Druckflußzeiten der gelösten Nitrate erfolgte in Ubbelohde-Viskosimetern (hängendes Kugelniveau, Kapillare 0a), die sich in einem Viskosimeterbad bei $20 \pm 0,01^{\circ}\text{C}$ befanden. Die Durchflußzeiten wurden mit Hilfe von optischen Meßbrücken (Viscoboy, Fa. Lauda) gemessen. Die Berechnung der Grenzviskositätszahl (η) und des DP's erfolgte über die Gleichung nach Schulz und Blaschke (1941).

Methoxyl-Bestimmung

Die Bestimmung der Methoxyl-Gruppen erfolgte nach Vieböck und Schwappach (1930); es wurde darauf geachtet, daß vor und nach dem Iodwasserstoffsäure-Wechsel Blindversuche durchgeführt wurden. Dadurch konnte die Fehlergrenze der Einzelwerte von 2 % eingehalten werden.

Gaschromatographische Bestimmung der Methoxylgruppen

Eine Probenmenge von 0,5 – 1 mg wird in einem Derivatisierungsröhrchen (5 ml) zuerst mit 0,5 ml Xylol, dann mit 0,5 ml Iodwasserstoffsäure versetzt (unter die Xylolschicht). Die Röhrchen werden durch ein teflonbeschichtetes Septum, das sich in einem Schraubverschluß befindet, abgedichtet und zwei Stunden in einem Heizblock ($T = 140^{\circ}\text{C}$) unter gelegentlichem Schütteln aufbewahrt. Nach dem Abkühlen auf Raumtemperatur wird durch das Septum 0,5 ml Eichlösung (Xylol + Interner Standard (Pentan)) zugegeben und das Röhrchen kräftig geschüttelt. Von der Lösungsmittelschicht, in der sich das Methyljodid und das Pentan befinden, werden zwischen 1 – 3 μl in den Gaschromatographen eingespritzt.

Chromatographiebedingungen:

Gaschromatograph : Hewlett-Packard 5750
Integrator : Spectra-Physics, System I
Säule : 10 % SP 1000/1 % H_3PO_4
auf Chrom Q 100/120; Innendurchmesser 2mm, Länge 2 m
Detektor : FID
Injektortemperatur : 150°C
Detektortemperatur : 200°C
Trärgas : N_2 , 33 ml/min
Schreiber-Vorschub : 0,5 inch/min
Empfindlichkeit : $10^2/8$
Temperaturprogramm: 3 min isotherm bei 60°C ; $60 \rightarrow 150^\circ\text{C}$; $10^\circ\text{C}/\text{min}$

Sorptionsversuche

Die verwendeten Fichtenholzstäbe hatten folgende Dimensionen: 100 x 20 x 5 mm. Die Proben waren fehlerfrei und mit stehenden Jahrringen. Um die gewünschten Holzfeuchtigkeiten zu erreichen, wurden die trockenen Proben u_0 zwei Wochen im Vakuumtrockenschrank aufbewahrt. Während die Proben mit etwa 11 % Holzfeuchte (u_{11}) in einem Klimaraum konditioniert (Normalklima 20/65–1 gemäß DIN 56014) wurden, lagerten die Proben mit einer Holzfeuchte u von 20 % (u_{20}) in einem evakuierten Exsikkator, der ca. 0,5 l Wasser enthielt. Die Behandlung der Proben erfolgte in einem thermostatisier- und evakuierbaren Glasrohr (Abb. 4.30), bei 20°C und 1013 mbar. Die Proben hingen an einer Quarschraubenfeder (Fa. Heraeus; $\varnothing$ 24 mm, Länge 24 cm, max. Belastung 60 g). Die Längenänderung bei Belastung wurde mit Hilfe eines Vertikal-Meßmikroskops (Fa. R. Fuess, Berlin) gemessen. Die Quarsfeder wurde mehrmals mit Gewichten (0,2 – 5,0 g) geeicht, wobei sich eine Federkonstante von 140 mg/mm ($T = 20^\circ\text{C}$, $p = 1013$ mbar) ergab.

Die Proben mit einer Holzfeuchte u_0 wurden im evakuierten Glasrohr nochmals getrocknet. Bei einigen Proben wurde vor der Behandlung die Luft in der Sorptionsapparatur durch Stickstoff verdrängt. Die Zuleitung und Kontrolle des Gasstromes erfolgte wie bei den Langzeitversuchen. Die Gase wurden am Boden des Absorptionsrohres in einem Frittenboden gleichmäßig über den Rohrquerschnitt verteilt. Der Durchfluß der Gase betrug ca. 10 l/h. Nach Erreichen der maximalen Sorption wurde das noch im Rohr befindliche Gas durch Stickstoff verdrängt (12 h).

Physikalisch-mechanische Prüfungen

Die Bestimmung des Biege-Elastizitätsmoduls und der Biegefestigkeit wurde an Prüfkörpern mit stehenden Jahrringen der Größe $100 \times 20 \times 5 \text{ mm}^3$ vorgenommen. Alle Proben wurden vor der Prüfung klimatisiert (Normalklima 20/65-1 gemäß DIN 56014). Nach DIN 52186 betrug die Stützweite $l = 70 \text{ mm}$. Die Biegeversuche wurden an einer Universalprüfmaschine (Fa. Instron) durchgeführt. Die Kraft wurde mit einer konstanten Prüfgeschwindigkeit von $0,2 \text{ cm/min}$ radial zu den Jahrringen aufgebracht. Der eingestellte Kraftmeßbereich betrug 100 bis 500 N. Zur Messung der Durchbiegung in Probenmitte diente ein Dehnungsaufnehmer D 5. Sowohl die Zunahme der Kraft/Zeit, wie auch die Signale des Dehnungsaufnehmers wurden im Rechner gespeichert und aus diesen Daten die Biegefestigkeit, der Biege-Elastizitätsmodul, der Bruchweg und die Verformungsarbeit berechnet. Als Bruchweg wird, bei kontinuierlicher Kraftzunahme (Kraft/Zeit), der Weg zwischen Belastungsanfang und maximaler Verformung gemessen. Die Verformungsarbeit ist identisch mit der Fläche unter dem Kraft-Dehnungsdiagramm.

Die Bestimmung der Rohdichte ρ_{12} (im Normalklima 20/65-1 gemäß DIN 56014) erfolgte nach DIN 52182.

7. Zusammenfassung

Der Beschreibung der eigenen Untersuchungen und Ergebnisse wurde eine kurze Darstellung der verholzten Zellwand und eine Diskussion zum Verhalten der Gase im Holz vorangestellt.

Die eigenen Untersuchungen sollten Aufschluß über die chemischen und strukturellen Veränderungen des Holzes unter Einfluß verschiedenartiger aggressiver Gase geben. Ziel der Untersuchungen war die Aufstellung eines Schemas mit dem die Wirkung aggressiver Stoffe auf Holz untersucht und beurteilt werden kann.

Fichtenholzstäbe wurden über einen Zeitraum von 336 Tagen mit Formaldehyd, Ammoniak, Schwefeldioxid und Chlor unter Berücksichtigung praxisrelevanter Parameter behandelt. Durch drei Extraktionsstufen (Wasser, Ethanol-Benzol, Alkali) wurden Abbauprodukte der Holzkomponenten extrahiert und anschließend die Holzurückstände sowie die Extrakte analysiert.

Neben den Langzeitversuchen wurden Sorptionsversuche durchgeführt, die Aufschluß über den Sorptionsverlauf in Abhängigkeit von der Zeit sowie der Holzfeuchte ergaben und definierte Proben für physikalisch-mechanische Untersuchungen lieferten.

Die Ergebnisse aus den Elementaranalysen (N, S, Cl) und den Sorptionsversuchen ergaben Hinweise über die Bindung der einzelnen Gase zum Holz. – Holz nimmt kurzfristig etwa doppelt soviel Ammoniak wie Schwefel oder Chlor auf. Während die Sorption von Ammoniak nur geringfügig von der Holzfeuchtigkeit beeinflusst wird, wird Schwefeldioxid mit abnehmender, Chlor mit zunehmender Holzfeuchtigkeit stärker absorbiert. Die im Holz gebundenen Anteile (N, S, Cl) zeigen, daß Stickstoff und Schwefel etwa gleich stark gebunden werden (40 – 50 %), während Chlor fast vollständig im Holz verbleibt. Durch die verschiedenen Extraktionsstufen werden unterschiedliche Anteile Stickstoff, Schwefel und Chlor mit den Holzbestandteilen ausgelöst. So werden ca. 56 % des gebundenen Stickstoffs bzw. 40 % Schwefel mit wasserlöslichen Bestandteilen herausgelöst, während Chlor hauptsächlich mit ethanol-benzollöslichen Anteilen extrahiert wird. Nach den drei Extraktionen verbleiben ca. 36 % des ursprünglich gebundenen Stickstoffs und Schwefels und nur 13 % Chlor im Holz.

Der Abbau der Cellulose und der Polyosen wurde durch Hydrolyse und anschließende automatisierte Zuckerbestimmung ermittelt. – Durch die Behandlung mit Formaldehyd und Ammoniak werden im Vergleich zu unbehandeltem Holz maximal 3 % mehr Polyosen abgebaut und ausgelöst. Eine Verringerung des Anteils an wasserlöslichen Polysacchariden nach diesen Behandlungen deutet auf Vernetzungserscheinungen bzw. Assoziationseffekte hin. Bei der Behandlung mit Schwefeldioxid kommt es hauptsächlich durch Spaltung glycosidischer Bindungen zu einem Abbau der Polyosen (max. 15 %), weniger der Cellulose. Der oxidative Abbau der Polysaccharide durch Chlor war nach 336 Tagen soweit fortgeschritten, daß im alkaliextrahierten Holz nur noch 10 % Glucose und 0,5 % Mannose gefunden wurden.

Zur Bestimmung des Durchschnittspolymerisationsgrades der Cellulose wurde der Rückstand nach den drei Extraktionen direkt nitriert und von dem herausgelösten Cellulosenitrat die Viskosität bestimmt. Nach der Behandlung mit Formaldehyd und Ammoniak wurde ein deutlicher Anstieg des DP's festgestellt, was mit Veränderungen im kristallinen Bereich erklärt werden könnte. Die Behandlung mit Schwefeldioxid bewirkt einen Abfall des Polymerisationsgrades. Der DP der mit Chlor behandelten Proben geht bereits nach 28-tägiger Behandlung um ca. 25 % zurück, nach 336 Tagen betrug der Abfall ca. 90 – 95 %.

Die Methoxylgehalte der Holzproben ergaben Aufschluß über Veränderungen am Lignin. Unter Berücksichtigung der Methoxyl-Anteile der Polysaccharide wurden die Lignin-Anteile aus den Methoxylgehalten errechnet. – Durch die Behandlung mit Ammoniak und Schwefeldioxid werden etwa gleichviel Lignin-Anteile löslich; insgesamt zwischen 3 – 4 % (bez. auf Holz). Die starke oxidative Wirkung des Chlors führt bereits im nichtextrahierten Holzmehl zu einer Verminderung des Ligningehalts um etwa die Hälfte, nach den drei Extraktionen verbleiben noch etwa 26 % des ursprünglich vorhandenen Lignins im Rückstand.

Die IR-Spektren trugen dazu bei, mögliche Veränderungen bzw. Abbauerscheinungen an den Zellwandkomponenten zu erklären. Anhand chromatographischer Methoden werden Wege aufgezeigt, die zur Identifizierung von Abbauprodukten führen können.

Die Ergebnisse aus den Biegeversuchen geben erste Hinweise über die Wirkung der verwendeten Gase auf die physikalisch-mechanischen Eigenschaften des Holzes. - Die Behandlung mit Ammoniak und Formaldehyd führt zu einem Anstieg des Elastizitätsmoduls sowie der Biegefestigkeit. Durch Schwefeldioxid kommt es insbesondere bei den feuchten Holzproben zu einem Abfall der Biegefestigkeit, wobei der Einfluß der Behandlungszeit sehr stark zur Geltung kommt. Die Behandlung mit Chlor bewirkt ein noch stärkeres Absinken der Biegefestigkeit und auch des Elastizitätsmoduls.

Fast man die vorliegenden Ergebnisse zusammen, so kommt es durch die Behandlung mit Formaldehyd, Ammoniak, Schwefeldioxid und Chlor zu folgenden Veränderungen an den Zellwandbestandteilen:

- CH_2O : geringer Abbau der Polyosen; Vernetzungsreaktionen im Polysaccharidbereich, dadurch Anstieg des DP's und der Biegefestigkeit
- NH_3 : Abbau des Lignins; Stabilisierung der Polyosen und Veränderungen im kristallinen Bereich der Cellulose führen zum Anstieg des Elastizitätsmoduls und der Biegefestigkeit
- SO_2 : starker Abbau der Polyosen, in geringerem Ausmaß auch der Cellulose; Abbau des Lignins; die Biegefestigkeit geht bei Langzeiteinwirkung erheblich zurück
- Cl_2 : sehr starker Abbau der Polyosen und des Lignins sowie starker Abbau der Cellulose; dadurch bedingt ein starker Rückgang des DP's und der Festigkeitseigenschaften.

Mit Hilfe der Untersuchungsergebnisse war es möglich, ein Untersuchungs- und ein Beurteilungsschema aufzustellen.

8. Literatur

- Adams, G.A. 1957. Water-soluble polysaccharides from white spruce. Tappi 40, 721-725.
- Adler, E. 1977. Lignin chemistry – past, present and future. Wood Sci. Technol. 11, 169-218.
- Alexander, W.J., Michell, R.I. 1949. Verfahren zur schnellen Bestimmung der Viskosität von Cellulose durch Nitrierung. Anal. Chem. 21, 1497-1500.
- Anderson, I., Lundquist, G.R., Mølhave, L. 1976. The effect of air humidity and SO_2 on formaldehyde emission from a construction material. Holzforsch. Holzverwert. 28, 120-121.
- Bariska, M. 1969a. Some internal changes in ammonia treated woody materials. Bull. Int. Assoc. Wood. Anat. No. 2, 2-8.
- Bariska, M. 1969b. Plastifizierung des Holzes mit Ammoniak in Theorie und Praxis. Holzzentralbl. 84, 1309.
- Bariska, M. 1974. Physikalische und physikalisch-chemische Änderungen im Holz während und nach NH_3 -Behandlung. Habilitationsschrift ETH Zürich.
- Bariska, M., Popper, R. 1971. The behaviour of cotton cellulose and beech wood in ammonia atmosphere. J. Polym. Sci. 36, 199-212.
- Bariska, M., Popper, R. 1975. Ammonia sorption isotherms of wood and cotton cellulose. Wood Sci. Technol. 9, 153-163.
- Bariska, M., Schuerch, C. 1977. Wood softening and forming with ammonia. ACS symposium series No. 43, 326-347.
- Barton, G.M., Hunt, K. 1974. A note on the protection of wooden beams exposed to an acidic, humid atmosphere. Wood Fiber 6, 223-225.
- Bauch, J., Liese, W., Scholz, F. 1968. Über die Entwicklung und stoffliche Zusammensetzung der Hoftüpfelmembranen von Längstracheiden in Coniferen. Holzforschung 22, 144-153.
- Berzin's, G.V. 1972. Holzplastifizierung als Weg zur qualitätserhöhenden Werkstoffsubstitution. Holztechnologie 13, 103-110.

- Brauns, F.E. 1952. Special reactions with lignin. In: The chemistry of lignin. Academic Press Inc. New York. S. 57.
- Brownell, H.H. 1971. Stability of the lignin-carbohydrate complex. Tappi 54, 66-71.
- Browning, B.L. 1967. Methods of wood chemistry. Volume I, S. 87. Interscience Publishers, A Division of John & Sons, New York, London, Sydney.
- Brunauer, S., Emmett, P.H., Teller, E. 1938. Adsorption of gases in multimolecular layers. J. Am. Chem. Soc. 60, 309-319.
- Burmester, A. 1971a. Zur Vergütung von Holz mit Formaldehyd. 1. Mitt.: Einfluß verschiedener Parameter auf den Vergütungsgrad. Holz Roh- Werkst. 29, 51-56.
- Burmester, A. 1971b. Zur Vergütung von Holz mit Formaldehyd. 2. Mitt.: Kombinierte Behandlung mit Tannin und Formaldehyd. Holz Roh- Werkst. 29, 97-102.
- Burmester, A. 1971c. Zur Vergütung von Holz mit Formaldehyd. 3. Mitt.: Behandlung von reaktiviertem Kernholz. Holz Roh- Werkst. 29, 184-188.
- Clayton, D.W., Phelps, G.R. 1965. The sorption of glucomannan and xylan on α -cellulose wood fibers. J. Polym. Sci. Part C 11, 197-207.
- Coles, R.W. 1973. Ultrastructural changes in ammonia-plasticized Corsican pine. Bull. Int. Assoc. Wood Anat. No. 4, 3-10.
- Coles, R.W., Walker, J.C.F. 1978. Induced shrinkage and structural reorganization in ammonia-treated wood of Corsican pine. Wood Fiber 10, 39-57.
- Connors, W.J., Sarkanen, S., McCarthy, J.L. 1980. Gel chromatography and association complexes of lignin. Holzforschung 34, 80-85.
- Cyron, G. 1977. Sachverständiger für Holzbau. Persönliche Mitteilung.
- Deutsche Normen DIN 51854 1978.
Bestimmung des Ammoniakgehaltes.
- Edwards, C.J., Lyth Hudson, F., Hockey, J.A. 1968. Sorption of sulphur dioxide by paper. J. Appl. Chem. Lond. 18, 146-148.
- Ekman, R. 1980. Wood extractives of Norway spruce. Acad. Diss. Abo.
- Erickson, M., Larsson, S., Miksche G.E. 1973. Gaschromatographische Analyse von Ligninoxidationsprodukten. VIII. Zur Struktur des Lignins der Fichte. Acta. Chem. Scand. 27, 903-914.

- Erin's, P. 1971. Veränderungen im Birkenholz bei verschiedenen Verfahren der Plastifizierung mit Ammoniak. *Khim. Drev.* 7, 159-169.
- Erin's P., Cinite, V. 1971. Einwirkung wäßriger Ammoniaklösungen auf das Birkenholz. *Khim. Drev.* 9, 29-38.
- Erin's, P., Odincov, P., Alksne, I. 1971. Eigenschaften des nach verschiedenen Verfahren plastifizierten Birkenholzes. *Khim. Drev.* 9, 19-28.
- Feckl, J. 1981. Gewinnung und Fraktionierung von Lignin-Polysaccharid-Komplexen. Ein Beitrag zur Aufklärung der Lignin-Polysaccharid-Bindung in der verholzten Zellwand. Diss. Univ. München.
- Fengel, D. 1966a. Über die Veränderungen des Holzes und seiner Komponenten im Temperaturbereich bis 200°C. I. Mitt.: Heiß- und Kaltwasserextrakte von thermisch behandeltem Fichtenholz. *Holz Roh- Werkst.* 24, 9-14.
- Fengel, D. 1966b. Über die Veränderungen des Holzes und seiner Komponenten im Temperaturbereich bis 200°C. III. Mitt.: Thermisch und mechanisch bedingte Strukturveränderungen bei Fichtenholz. *Holz Roh- Werkst.* 24, 529-536.
- Fengel, D. 1967. Beiträge zum übermolekularen Bau von Cellulose und Polyosen aus Holz. *Papier* 21, 635-645.
- Fengel, D. 1969. The ultrastructure of cellulose from wood. *Wood. Sci. Technol.* 3, 203-217.
- Fengel, D. 1970. Chemie und Morphologie des Holzes in ihrer Bedeutung für moderne Aufschlußverfahren. *Wochenbl. Papierfabr.* 98, 905-914.
- Fengel, D. 1971a. The distribution of aqueous solutions within wood. *J. Polym. Sci.* ¹ Part C 36, 141-152.
- Fengel, D. 1971b. Ideas on the ultrastructural organization of the cell wall components. *J. Polym. Sci. Part C* 36, 383-392.
- Fengel, D. 1978. Über die fibrilläre Struktur von Cellulose aus Holz. *Holzforschung* 32, 37-44.
- Fengel, D., Bartels, H.-J. 1980. Über die Einwirkung von Säuren auf Fichtenholz. *Holzforschung* 34, 201-206.
- Fengel, D., Grosser, D. 1975. Chemische Zusammensetzung von Nadel- und Laubhölzern. *Holz Roh- Werkst.* 33, 32-34.

- Fengel, D., Grosser, D. 1976. Holz, Morphologie und Eigenschaften. In: Ullmanns Encyklopädie der technischen Chemie. 4. Aufl. Band. 12, S. 669-679.
- Fengel, D., Przyklenk, M. 1970. Über die Veränderung des Holzes und seiner Komponenten im Temperaturbereich bis 200°C. IV. Mitt.: Einfluß einer Wärmebehandlung auf das Lignin im Fichtenholz. Holz Roh- Werkst. 28, 254-263.
- Fengel, D., Stoll, M. 1973. Über die Veränderungen des Zellquerschnitts, der Dicke der Zellwand und der Wandschichten von Fichtenholz-Tracheiden innerhalb eines Jahrringes. Holzforschung 27, 1-7.
- Fengel, D., Wegener, G. 1979. Hydrolysis of polysaccharides with trifluoroacetic acid and its application to rapid wood and pulp analysis. ACS series No. 181, S. 146-158.
- Fergus, B.J., Procter, A.R., Scott, J.A.N., Goring, D.A.I. 1969. The distribution of lignin in Sprucewood as determined by ultraviolet microscopy. Wood Sci. Technol. 3, 117-138.
- Freudenberg, K. 1964. Entwurf eines Konstitutionsschemas für das Lignin der Fichte. Holzforschung 18, 3-9.
- Frey-Wyssling, A. 1941. Über das anatomische Gefüge von technisch überbeanspruchtem Holz. Holz Roh- Werkst. 4, 341-347.
- Garves, K. 1976. Viskosimetrische Bestimmung der Polymerisationsgrade von Rindencellulose. Cell. Chem. Technol. 10, 249-259.
- Gellerstedt, G., Gierer, J. 1971. The reactions of lignin during acidic sulphite pulping. Svensk Papperstid. 74, 117-127.
- Ginzel, W. 1971. Zum chemisch-hydrolytischen Abbau von Harnstoff-Formaldehydharz in Spanplatten nach dreijähriger Bewitterung. Holz Roh- Werkst. 29, 301-305.
- Glasser, W.G. 1981. Persönliche Mitteilung.
- Glasser, W.G., Glasser, H.R. 1974. Simulation of reactions with lignin by computer (Simrel). II. A model for softwood lignin. Holzforschung 28, 5-11.
- Goring, D.A.I. 1981. Some aspects of the topochemistry of lignin in softwoods and hardwoods. In: Ekman-Days, Intern. Symp. on Wood and Pulping Chem. Stockholm, Bd. 1, S. 3-10.

- Goring, D.A.I., Timell, T.E. 1960. Molecular properties of a native wood cellulose. *Svensk Papperstid.* 31, 524-527.
- Grace, N.H., Maas, O. 1932. The sorption of vapours on wood and cellulose. *J. Phys. Chem.* 36, 3046-3063.
- Gruber, E., Gruber, R. 1981. Viskosimetrische Bestimmung des Polymerisationsgrades von Cellulose. *Papier*, 35, 133-141.
- Hafizoglu, H. 1979. Investigations on turkish tall oil. *Akad. Diss. Abo.*
- Hardell, H.L., Lindgren, B.O. 1975. Chemical aspects of bleaching kraft pulp with halogen-based chemicals. Part I. *Commun. Swed. For. Prod. Res. Lab. Ser. B.* No. 349.
- Hardell, H.L., Westermarck U. 1981. The carbohydrate composition of the outer cell walls of spruce fibers. In: *Ekman-Days, Intern. Symp. on Wood and Pulping Chem. Stockholm, Bd. 1*, S. 32-34.
- Hardell, H.L., Leary, G.J., Stoll, M., Westermarck, U. 1980. Variations in lignin structure in defined morphological parts of spruce. *Svensk Papperstid.* 83, 44-49.
- Hedgpeth, H., Siegel, S., Stewart, T., Judeikis, H.S. 1974. Cylindrical flow reactor for the study of heterogeneous reactions of possible importance in polluted atmospheres. *Rev. Sci. Instrum.* 45, 344-347.
- Hergert, A. 1971. "Infrared spectroscopy". In: *Lignins* (Hrsg. Sarkanen, K.V., Ludwig, C.H.), New York, S. 272.
- Herzberg, G. 1962. II. Infrared and raman spectra of polyatomic molecules. In: *Molecular spectra and molecule structure*. D.V. Nostrand Co. Inc., Princeton, N.J..
- Heuser, E., Jörgensen, L. 1951. Chain length and chain length distribution of wood cellulose as compared with cotton. *Tappi* 34, 57-67.
- Hofmann, H.P., Zundel, G. 1971. Quantitative spectroscopy - reproducible production of thin layers on supports from solutions. *Rev. Sci. Instrum.* 42, 1727.
- Ifju, G. 1964. Tensile strength behavior as a function of cellulose in wood. *For. Prod. J.* 14, 366-371.

- Jain, M.R., Purves, C. B. 1961. Attempted degradations of spruce formaldehyde-periodate lignin. Tappi 44, 592-599.
- Johns, W.E., Jahan-Latibari, A. 1980. Wood, water and formaldehyd. Wood Fiber 12, 144-152.
- Kalnins, A.J., Darzin's, T.A., Jukna, D., Berzin's, G.V. 1967. Physikalisch-mechanische Eigenschaften mit Ammoniak chemisch plastifizierten Holzes. Holztechnologie 8, 23-28.
- Kass, A., Wangaard, F.F., Schroeder, H.A. 1970. Chemical degradation of wood: The relationship between strength retention and pentosan content. Wood Fiber 2, 31-39.
- Kazakevičs, A.A.R., Spedding, D.J. 1979. The rate of formaldehyde emission from chipboard. Holzforschung 33, 155-158.
- Kellogg, R.M., Wangaard, F.F. 1969. Variation in the cell wall density of wood. Wood Fiber 1, 180-204.
- Kibblewhite, R.P., Kerr, A.J. 1979. Gaseous ammonia treatment of pulp. The effect on fiber kinking and paper properties. Tappi 62, No. 10, 119-123.
- Kirk, T.K., Brown, W., Cowling, E.B. 1969. Preparative fractionation of lignin by gel-permeation chromatography. Biopolymers 7, 135-153.
- Klauditz, W. 1943. Zur Technologie verholzter pflanzlicher Zellwände. Untersuchungen über die Zugfestigkeit von Papieren aus Fichten-Sulfitzellstoffen. Papierfabr. 41, 247-258.
- Klauditz, W. 1952. Zur biologisch-mechanischen Wirkung des Lignins im Stammholz der Nadel- und Laubhölzer. Holzforschung 6, 70-82.
- Klauditz, W. 1957. Zur biologisch-mechanischen Wirkung der Cellulose und Hemicellulose im Festigungsgewebe der Laubhölzer. Holzforschung 11, 110-116.
- Koran, Z. 1967. Electron microscopy of radial tracheid surfaces of black spruce separated by tensile failure at various temperatures. Tappi 50, 60-67.
- Krach, H., Gos, B. 1978. Prüfung chemischer Veränderungen, sowie der Festigkeit in geleimten großflächigen Konstruktionen unter Einfluß aggressiver Gasmedien. Symposium in Szczecin.

- Labsky, O., Suty, L. 1975. Einige chemische Veränderungen von Buchenholz unter dem Einfluß von gasförmigem Ammoniak. *Drev. Vysk.* 20, 161-177.
- Lee, Z.Z., Meshitsuka, G., Nakano, J. 1982. Pectic substances contribute to fiber-fiber bonding. *Tappi* 68, No. 2, 61-63.
- Leopold, B., McIntosh, D.C. 1961. Chemical composition and physical properties of wood fibers. III. Tensile strength of individual fibers from alkali extracted loblolly pine holocellulose. *Tappi* 44, 235-240.
- Liang, C.Y., Bassett, K.H., McGinnes, E.A., Marchessault, R.H. 1960. Infrared spectra of crystalline polysaccharides. VII. Thin wood sections. *Tappi* 43, 1017-1024.
- Lindsley, C.H., Frank, M.B. 1953. Intrinsic viscosity of nitrocellulose related to degree of nitration. *Ind. Eng. Chem.* 45, 2491-2497.
- Lundquist, K. 1981. Analysis of lignin by spectral methods. In: Ekman-Days, Intern. Symp. on Wood and Pulping Chem. Stockholm, Bd. 1, S. 81-85.
- Mahdalik, M., Rajčan, J., Mičoušek, M., Labsky, O. 1971. Changes of some physical, mechanical and chemical properties of wood treated with liquid ammonia. *J. Polym. Sci. Part C* 36, 251-263.
- Mark, R.E. 1967. Cell wall mechanics of tracheids. New Haven and London, Yale University Press.
- Marton, J., Marton, T., Falkehag, S.I., Adler, E. 1966. Alkalicatalyzed reactions of CH₂O with lignins. In: Lignins structure and reactions. ACS series No. 59, 125-144.
- Marutzky, R., Mehlhorn, L., Menzel, W. 1981. Verminderung der Formaldehyd-Emission von Möbeln. *Holz Roh- Werkst.* 39, 7-10-
- Meier, H. 1961. The distribution of polysaccharides in wood fibers. *J. Polym. Sci.* 51, 111-118.
- Meyer, B., Johns, W.E., Woo, J.K. 1980. Formaldehyde release from sulfur-modified urea-formaldehyde resin systems. *For. Prod. J.* 30, 24-31.
- Millett, M.A., Baker, A.J., Satter, L.D. 1976. Physical and chemical pretreatments for enhancing cellulose saccharification. *Biotechnol. Bioeng. Symp.* No. 6, 125-153.

- Mills, A.R., Timell, T.E. 1963. Constitution of three hemicelluloses from the wood of Engelmann spruce. *Can. J. Chem.* 41, 1389-1395.
- Mönck, W. 1975. Holzerstörungen bei freitragenden Konstruktionen von Mineraldünger-Hallen. *Holztechnologie* 16, 22-28.
- Mörath, M. 1933. Die Widerstandsfähigkeit der wichtigsten einheimischen Holzarten gegen chemische Angriffe. Mitteilungen des Fachausschusses Holzfragen, Berlin.
- Page, D.H., El-Hosseiny, F., Bidmate, M.L., Binet, R. 1976. Birefringence and the chemical composition of wood pulp fibers. *Appl. Polym. Symp.* No. 28, 923-929.
- Parameswaran, N. 1981. Micromorphology of spruce timber after long-term service in a potash store house. *Holz Roh- Werkst.* 39, 149-156.
- Parham, R.A. 1971a. Crystallinity and ultrastructure of ammoniated wood. Part I. X-ray crystallinity. *Wood Fiber* 2, 311-320.
- Parham, R.A. 1971b. Crystallinity and ultrastructure of ammoniated wood. Part II. Ultrastructure. *Wood Fiber* 3, 22-34.
- Patscheke, G., Poller, S. 1980. Zur Beurteilung der Polymerisationsgrade von Holzcellulosenitraten im Hinblick auf die Molekülgröße der nativen Holzcellulose. *Cell. Chem. Technol.* 14, 3-12.
- Pechmann, H. von 1951. Die mikroskopische Untersuchung mechanisch überbeanspruchten Holzes. *H. Freund, Handbuch der Mikroskopie in der Technik*, Bd. 4, Teil 2, S. 472.
- Philipp, B., Linow, K.J. 1965. Über eine Routinemethode zur Kettenlängenfraktionierung von Cellulosenitraten aus Holzzellstoffen, Alkalicellulosen und Regeneratfasern. *Zellst. Pap.* 11, 321-326.
- Poller, S., Patscheke, G. 1979. Aufschlußeffekte bei der Nitrierung von Holz. *Holztechnologie* 20, 216-219.
- Procter, A.R., Chow, W.M. 1973. A chip quality index for rot. *Pulp. Pap. Mag. Can.* 74, 97-100.
- Pulkkinen, E., Väisänen, S. 1982. Characterisation of extracts from Norway spruce (*Picea abies*) by high pressure liquid chromatography. *Pap. Puu* 64, 72-82.

- Robert, D., Gagnaire, D. 1981. Quantitative analysis of lignins by ^{13}C -NMR. In: Ekman-Days, Intern. Symp. on Wood and Pulping Chem. Stockholm, Bd. 1, S. 86-88.
- Roff, W.J. 1958. A review of the literature relating to the interaction of cellulose and formaldehyde. J. Text. Inst. Trans. 49, 646-663.
- Roffael, E. 1973. Zur Verminderung der Formaldehydabgabe von Spanplatten. Holzzentralbl. 99, 845.
- Roffael, E., Greubel, D., Mehlhorn, L. 1978. Über die Bestimmung der Formaldehydabgabe von Spanplatten nach dem Perforator-Verfahren und der WKI-Methode. Holzzentralbl. 104, 396-397.
- Rogers, I., Mahood, H., Servizi, J., Gordon, R. 1979. Studies indicate that neutral compounds and resin acids are the primary cause of effluent toxicity. Chemicals derived from phenolformaldehyde glue play an insignificant role in the toxicity of waste water. Pulp Paper Can. 80, T286-T290.
- Runkel, R.O.H. 1951a. Zur Kenntnis des thermoplastischen Verhaltens von Holz. Erste Mitteilung. Holz Roh- Werkst. 9, 41-53.
- Runkel, R.O.H. 1951b. Zur Kenntnis des thermoplastischen Verhaltens von Holz. Zweite Mitteilung. Holz Roh- Werkst. 9, 260-270.
- Sakakibara, A. 1980. A structural model of softwood lignin. Wood. Sci. Technol. 14, 89-100.
- Sander mann, W., Rothkamm, M. 1959. Bestimmung der pH-Werte von Handelshölzern. Holz Roh- Werkst. 17, 433-446.
- Sastry, G.P. 1969. The reaction of formaldehyde with spruce lignins. Holzfor-schung 23, 15-17.
- Schöniger, W. 1955. Eine mikroanalytische Schnellbestimmung von Halogen in organischen Substanzen. Mikrochim. Acta, 123-128.
- Schuerch, C. 1964. Wood plasticization. For. Prod. J. 14, 377-381.
- Schuerch, C. 1968. Treatment of wood with gaseous reagents. For. Prod. J. 18, 47-53.

- Schulz, G.V., Blaschke, F. 1941. Eine Gleichung zur Berechnung der Viskositätszahl für sehr kleine Konzentrationen. J. prakt. Chem. 158, 146-150.
- Sjöström, E. 1981. Wood chemistry. Fundamentals and applications. Academic Press.
- Smith, L.K. 1969. Influence of ammonia-water interaction on the mechanical properties of Maple. M.S. Thesis, N.Y. State Coll. Forestry, Syracuse Univ..
- Snyder, J.L., Timell, T.E. 1955. Molecular properties of native Balsam fir cellulose. Svensk Papperstid. 58, 851-858.
- Solár, R., Melcer, I. 1980. Physico-chemical and chemical changes in the carbohydrate part of hornbeam wood in the process of wood plastification with aqueous ammonia solution. Cell. Chem. Technol. 14, 197-202.
- Spedding, D.J. 1970. Sorption of sulphur dioxide by indoor surfaces. II. Wood. J. Appl. Chem. 63, 119-120.
- Springer, E.L., Libkie, K.A. 1980. Prehydrolysis of birch wood with sulfur dioxide. Tappi. 63, No. 7, 119-120.
- Stamm, A.J. 1959. Dimensional stabilization of wood by thermal reactions and formaldehyde cross-linking. Tappi 42, 39-44.
- Stamm, A.J., Baechler, R.H. 1960. Decay resistance and dimensional stability of five modified woods. For. Prod. J. 10, 22-26.
- Stevens, M., Parameswaran, N. 1981. Effects of formaldehyde-acid catalyzed reactions on wood ultrastructure. Wood Sci. Technol. 15, 287-300.
- Stevens, M., Schalck, J., Raemdonck, J. van 1979. Chemical modification of wood by vapour-phase treatment with formaldehyde and sulphur dioxide. Int. Journ. of Wood Preservation 1, 57-68.
- Stoll, M., Fengel, D. 1978. Rasterelektronenmikroskopische Untersuchungen an Holocellulose und Alpha-Cellulose aus Fichtenholz. Holzforschung 32, 10-15.
- Stone, J.E., Scallan, A.M. 1965. A study of cell wall structure by nitrogen adsorption. Pulp Pap. Mag. Can. 66, T407-T414.
- Stone, J.E., Scallan, A.M. 1968. The effect of component removal upon the porous structure of the cell wall of wood. Part III. A comparison between the sulphite and kraft processes. Pulp Pap. Mag. Can. 21, 69-74.

- Takabe, K., Fujita, M., Harada, H., Saiki, H. 1981. Lignification process of Japanese black pine (*Pinus thumbergii*) tracheids. *Mokuzai Gakkaishi* 27, 813-820.
- Timell, T.E. 1955. Chain length and chain length distribution of native white spruce cellulose. *Pulp Pap. Mag. Can.* 56, 104-115.
- Timell, T.E. 1957. Molecular weight of native cellulose. *Svensk Papperstid.* 60, 836-842.
- Timell, T.E. 1965. Wood and bark polysaccharides. In: *Cellular ultrastructure of woody plants*. W.A. Côté, Jr. ed., S. 127-156.
- Timell, T.E. 1967. Recent progress in the chemistry of wood hemicelluloses. *Wood Sci. Technol.* 1, 45-70.
- Timell, T.E. 1981. Recent progress in the chemistry, ultrastructure and formation of compression wood. In: *Ekman-Days, Intern. Symp. on Wood and Pulping Chem.* Stockholm, Bd. 1, S. 99-147.
- Uçar, H. 1977. Einfluß der Delignifizierung auf die Bestandteile des Buchenholzes. Diss. Univ. München.
- VDI 2462, Blatt 1
Messen der Schwefeldioxid-Konzentration: Iod-Thiosulfat-Verfahren.
- VDI 3488, Blatt 1
Messen der Chlorkonzentration: Bromid-Iodid-Verfahren.
- Vieböck, F., Schwappach, A. 1930. Eine Methode zur maßanalytischen Bestimmung der Methoxyl- und Ethoxylgruppen. *Ber.* 63, 2818-2823.
- Walker, J.F. 1964. Formaldehyd. *Americ. Chem. Soc. Monogr. Series*, 3rd. Edition. New York: Reinhold Publ. Corp. u. London: Chapman & Hall Ltd..
- Wang, P-Y., Bolker, H.I., Purves, C.B. 1964. Ammonolysis of uronic ester groups in birch xylan. *Can. J. Chem.* 42, 2434-2439.
- Wardrop, A.B., Addo-Ashong, F.W. 1963. The anatomy and fine structure of wood in relation to its mechanical failure. *Proc. Melbourne Univ. Eng. Dept. Symposium on Fracture* 169-199.
- Weast, R.C., Astle, M.J. 1979. *Handbook of chemistry and physics*. CRC Press.

- Wegener, G. 1975. Beitrag zur Charakterisierung der Natriumchlorit-Delignifizierung von Fichtenholz. Diss. Univ. München.
- Wise, L.E., Murphy, M., D'Addieco, A.A. 1946. Chlorite holocellulose, its fractionation and bearing on summative wood analysis and on studies on the hemicelluloses. Pap. Trade J. 122, 35-43.
- Wood, I.R., Goring, D.A.I. 1973. The distribution of lignin in fibres produced by kraft and acid sulphite pulping of sprucewood. Pulp Pap. Mag. Can. 74, T309-T313.
- Wood, I.R., Ahlgren, P.-A., Goring, D.A.I. 1972. Topochemistry in the chlorite delignification of sprucewood. The role of the hemicelluloses. Svensk Papperstid. 15, 15-19.
- Yan, M.M., Purves, C.B. 1956a. Attempted delignifications with sodium bicarbonate - carbon dioxide, and with anhydrous liquid ammonia, under pressure. Can. J. Chem. 34, 1582-1590.
- Yan, M.M., Purves, C.B. 1956b. Extraction of a lignin fraction from maple wood by liquid ammonia. Can. J. Chem. 34, 1747-1755.

Lebenslauf

Am 12. Juli 1951 wurde ich, Günter Besold, als Sohn des Zimmermeisters Michael Besold und seiner Frau Käthe Besold, geb. König, in Nürnberg geboren.

1957 Eintritt in die Volksschule in Nürnberg-Kraftshof

1961 Eintritt in das math.-nat. Hans-Sachs-Gymnasium in Nürnberg

1971 Abitur am math.-nat. Gymnasium in Höchstadt a. d. Aisch

WS 71, SS 72 Studium der Mineralogie an der Friedrich-Alexander-Universität in Erlangen

Nov. 72 – Febr. 74 tätig im Mineralstoffwechsellabor der chirurgischen Universitätsklinik Erlangen (Ersatzdienst)

WS 74 Beginn des Studiums der Holzwirtschaft an der Universität Hamburg

WS 77 Diplom-Prüfung im Fach Holzwirtschaft an der Universität Hamburg

Juli 78 – März 79 Assistent der Geschäftsleitung, Fa. Dech, Holzgroßhandlung in Fürth-Bislohe

seit April 79 wiss. Mitarbeiter des Instituts für Holzforschung der Universität München

